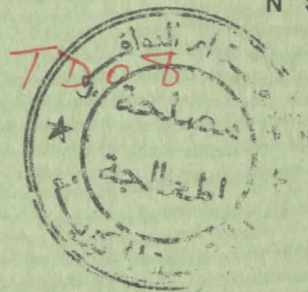


THÈSE

156 p. H. 43
présentée à



l'U.S.T.H.B.

pour l'obtention du grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Kaïssa ABDMEZIEM - HAMOUDI

Docteur de 3^e cycle

Chargée de cours à l'U.S.T.H.B. ALGER

SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES ET DE SILICES POREUSES À PARTIR DE PHYLLO ET D'INO-SILICATES NATURELS

soutenue le 25 octobre 1989 devant la commission d'examen

MM. M.E.M. BETTAHAR Président
A. BENGUEDACH } Examineur
Z. KESSAÏSSIA }
H. KESSLER }
B. SIFFERT Rapporteur
M. MAACHE Membre invité

05/A 14

05/A 14



A mes parents

A toute ma famille

A mon mari

A ma fille Mounira

A tous mes amis

En témoignage d'affection

AVANT - PROPOS

L'étude sur les argiles de l'Ouest Algérien a débuté à l'Institut de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U.S.T.H.B.), au laboratoire de "Valorisation des Sorbants Naturels Algériens" sous la direction de Monsieur P. COUCHOT, Maître de Conférences à la faculté des Sciences de Besançon, qui a guidé mes premiers pas dans cette voie.

Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour son amitié, son aide efficace et les conseils précieux qu'il a toujours su me donner.

La suite de ce travail s'est déroulée au Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces Solides (C.R.P.C.S.S.), sous la direction de Monsieur B. SIFFERT, Directeur de Recherches au C.N.R.S.

Je le prie de bien vouloir trouver ici, l'expression de toute ma gratitude pour son accueil chaleureux, ses conseils et ses encouragements tout au long de ce travail qu'il a suivi avec beaucoup d'intérêt.

Que Monsieur M.E.M. BETTAHAR, Professeur à l'U.S.T.H.B., trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. BENGUEDACH, Professeur à l'Université d'Oran ES-SENIA, Monsieur Z. KESSAÏSSIA, Professeur à l'U.S.T.H.B. ainsi que Monsieur H. KESSLER, Directeur de Recherches à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les services de l'U.S.T.H.B. (Alger) et du C.R.P.C.S.S. (Mulhouse) pour l'aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien cette étude.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel des deux établissements ainsi que tous mes collègues pour leur collaboration et le climat de sympathie qu'ils ont su créer tout au long de ces années.

Mes remerciements et toute ma gratitude s'adressent aussi à ceux qui m'ont apporté leur aide précieuse en contribuant efficacement à la réalisation de ce manuscrit.

SOMMAIRE

1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

9

I - PRÉSENTATION DU PROBLÈME

II - CLASSIFICATION DES SILICATES

11

II - 1 : LES SILICATES À TÉTRAÈDRES ISOLÉS

II - 2 : LES SOROSILICATES

II - 3 : LES CYCLOSILICATES

II - 4 : LES INOSILICATES

12

II - 5 : LES SILICATES À TÉTRAÈDRES EN RUBANS

II - 6 : LES PHYLLOSILICATES

II - 7 : LES TECTOSILICATES

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES

CHAPITRE I : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ZÉOLITHES

13

I - 1 : GÉNÉRALITÉS

I - 2 : CLASSIFICATION DES ZÉOLITHES

I - 2 - 1 : LES ZÉOLITHES NATURELLES

I - 2 - 2 : LES ZÉOLITHES SYNTHÉTIQUES

15

I - 3 : STRUCTURE DES PHASES RENCONTRÉES AU COURS DE NOS SYNTHÈSES

16

I - 3 - 1 :	<u>LES ZÉOLITHES DE TYPE A ET X</u>	16
I - 3 - 2 :	<u>L'ANALCITE</u>	17
I - 3 - 3 :	<u>LA MORDÉNITE</u>	
I - 3 - 4 :	<u>LA ZÉOLITHE DE TYPE ZSM5</u>	18
I - 3 - 5 :	<u>LA ZÉOLITHE P</u>	19
I - 3 - 6 :	<u>L'HYDROXYSODALITE (HS)</u>	
I - 4 :	LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ZÉOLITHES	20
I - 4 - 1 :	<u>APPLICATIONS LIÉES À L'ÉCHANGE D'IONS</u>	
I - 4 - 2 :	<u>APPLICATIONS LIÉES À L'ADSORPTION</u>	21
I - 4 - 3 :	<u>APPLICATIONS LIÉES AUX PROPRIÉTÉS DE SURFACE INTERNE</u>	22
I - 4 - 4 :	<u>APPLICATIONS LIÉES AUX PROPRIÉTÉS DE CHARGES</u>	23
CHAPITRE II : MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES ZÉOLITHES		24
II - 1 :	GÉNÉRALITÉS	
II - 2 :	SYNTHÈSES À PARTIR DE MATIÈRES PREMIÈRES NATURELLES	26
II - 2 - 1 :	<u>INTRODUCTION</u>	
II - 2 - 2 :	<u>SYNTHÈSES À PARTIR D'ARGILES</u>	

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES À PARTIR D'ARGILES 31 CALCINÉES EN PRÉSENCE DE SELS

III - 1 : MÉTHODES D'IDENTIFICATION ET D'ÉTUDE DES PHASES FORMÉES

III - 1 - 1 : RAYONS X

III - 1 - 2 : ANALYSE CHIMIQUE 32

III - 1 - 3 : TENEUR EN EAU

III - 1 - 4 : ADSORPTION DE VAPEURS ORGANIQUES

III - 1 - 5 : MICROSCOPIE 33

III - 1 - 6 : ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

III - 1 - 7 : R. M. N. DU SOLIDE 34

III - 1 - 8 : SPECTROSCOPIE I.R.

III - 1 - 9 : TAILLE DES PARTICULES

III - 2 : MATÉRIAUX UTILISÉS

III - 2 - 1 : LA BENTONITE DE MAGHANIA

III - 2 - 2 : LE KAOLIN DE DJEBEL DEBAGH 37

III - 2 - 3 : LE MINÉRAI ARGILEUX DE TAMAZERT 38

III - 3 : INTERACTIONS "ARGILE-SEL" EN PHASE SOLIDE ET À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE 40

III - 3 - 1 : GÉNÉRALITÉS

III - 3 - 2 : CALCINATION DE MÉLANGES "ARGILE-SEL"

III - 3 - 2 - 1 : Calcinations à 550°C 41

III - 3 - 2 - 2 : Calcinations à 800°C

III- 4 : PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES	43
III - 4 - 1 : <u>INTRODUCTION</u>	
III - 4 - 2 : <u>DÉCOMPOSITION THERMIQUE EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM</u>	44
III - 4 - 2 - 1 : Influence de la concentration en carbonate de sodium	
III - 4 - 2 - 2 : Influence de la durée de la calcination	
III - 4 - 2 - 3 : Influence de la température de calcination	43
III - 4 - 2 - 4 : Influence de la vapeur d'eau	
III - 4 - 3 : <u>SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES</u>	47
CHAPITRE IV : PHASES ZÉOLITHIQUES SYNTHÉTISÉES EN MILIEU RICHE EN ALUMINIUM	48
IV - 1 : REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS SOUS FORME DE DIAGRAMMES TERNAIRES	
IV - 2 : ÉTUDE DES PHASES CRISTALLISÉES	51
IV - 2 - 1 : <u>POURCENTAGE DE CRISTALLINITÉ</u>	
IV - 2 - 2 : <u>ANALYSE CHIMIQUE</u>	52
IV - 2 - 2 - 1 : Les zéolithes de type A	
IV - 2 - 2 - 2 : Les zéolithes de type X	55

IV - 2 - 3 :	<u>ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE</u>	57
IV - 2 - 4 :	<u>SPECTRES R.M.N. DU ²⁹Si</u>	60
IV - 2 - 5 :	<u>TENEUR EN EAU DES ÉCHANTILLONS</u>	62
IV - 2 - 6 :	<u>ADSORPTION DE VAPEURS ORGANIQUES</u>	63
IV - 2 - 7 :	<u>CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE</u>	65
IV - 2 - 8 :	<u>MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (M.E.B.)</u>	67
IV - 2 - 9 :	<u>ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE</u>	
IV - 3 :	SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES À PARTIR D'ARGILES DE DJBEL DEBAGH ET TAMAZERT	71
IV - 3 - 1 :	<u>RÉSULTATS DES SYNTHÈSES À PARTIR DE L'HALLOYSITE DE DJBEL DEBAGH</u>	
IV - 3 - 2 :	<u>CAS DE L'ARGILE DE TAMAZERT</u>	73
IV - 4 :	AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES DES ZÉOLITHES EN VUE DE LEUR APPLICATION DANS LE DOMAINE DE LA DÉTERGENCE	74
IV - 4 - 1 :	<u>INTRODUCTION</u>	
IV - 4 - 2 :	<u>NORMES DE QUALITÉ D'UNE ZÉOLITHE DESTINÉE À LA DÉTERGENCE</u>	75
IV - 4 - 2 - 1 :	Capacité d'échange d'ions	
IV - 4 - 2 - 2 :	Degré de pureté des zéolithes synthétisées	76
IV - 4 - 2 - 3 :	Taille des particules	78

CHAPITRE V : PHASES SYNTHÉTISÉES EN MILIEU RICHE EN SILICE	81
V - 1 : INTRODUCTION	
V - 2 : OBTENTION D'UN MILIEU RICHE EN SILICE À PARTIR D'ARGILE	
V - 3 : SYNTHÈSE DE LA ZÉOLITHE ZSM5	83
V - 3 - 1 : <u>INTRODUCTION</u>	
V - 3 - 2 : <u>INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE</u>	85
V - 3 - 2 - 1 : Influence de la nature de l'échantillon d'argile utilisé	
V - 3 - 2 - 2 : Effet de la composition du mélange réactionnel	90
V - 3 - 3 : <u>PROPRIÉTÉS DES ZÉOLITHES SYNTHÉTISÉES</u>	96
V - 3 - 3 - 1 : Morphologie et taille des cristaux	
V - 3 - 3 - 2 : Propriétés d'adsorption	98

POREUSES PAR ATTAQUE ACIDE "D'INOSILICATES"

INTRODUCTION	100
CHAPITRE VI : ATTAQUE ACIDE DE SILICATES DE TYPES "PYROXÈNE" ET "PYROXÉNOÏDE"	103
VI - 1 : INTRODUCTION	
VI - 2 : LA WOLLASTONITE	104
VI - 2 - 1 : <u>INTRODUCTION</u>	
VI - 2 - 2 : <u>RÉSULTATS DE L'ATTAQUE ACIDE</u>	
VI - 2 - 2 - 1 : Influence de la concentration de l'acide	
VI - 2 - 2 - 2 : Influence du volume de l'acide	106
VI - 2 - 2 - 3 : Influence du temps de contact	
VI - 2 - 2 - 4 : Influence de la température	
VI - 2 - 2 - 5 : Influence de la nature de l'anion de l'acide	
VI - 2 - 3 : <u>ÉTAT DE SURFACE DES PRODUITS DE L'ATTAQUE ACIDE</u>	108
VI - 2 - 3 - 1 : Introduction	
VI - 2 - 3 - 2 : Isothermes d'adsorption de l'azote	110
VI - 2 - 4 : <u>ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU</u>	122
VI - 2 - 5 : <u>ADSORPTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES</u>	123
VI - 2 - 6 : <u>EFFET DE L'ATTAQUE ACIDE SUR LA CRISTALLINITÉ DES PRODUITS</u>	124
VI - 2 - 7 : <u>RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE</u>	125
VI - 3 : L'ENSTATITE ET LE DIOPSIDE	126
VI - 3 - 1 : <u>INTRODUCTION</u>	
VI - 3 - 2 : <u>L'ENSTATITE</u>	127
VI - 3 - 3 : <u>LE DIOPSIDE</u>	132

CHAPITRE VII : ATTAQUE ACIDE DE SILICATES 138
DE TYPE "AMPHIBOLE"

VII - 1 : INTRODUCTION

VII - 2 : L'AMOSITE ET LA CROCIDOLITE 139

VII - 2 - 1 : INTRODUCTION

VII - 2 - 2 : ATTAQUE ACIDE 140

VII - 2 - 3 : ÉTUDE DES PRODUITS DE L'ATTAQUE ACIDE 142

VII - 3 : LA TRÉMOLITE 147

CONCLUSION GÉNÉRALE 152

ANNEXE L'ADSORPTION PHYSIQUE 154
DANS LES SYSTÈMES GAZ - SOLIDES

I - LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

II - ÉVALUATION DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE D'UN SOLIDE 155

III - DÉTERMINATION DE LA POROSITÉ D'UN SORBANT 157

III - 1 : CAS DES SOLIDES MÉSOPOREUX

III - 2 : CAS DES SOLIDES MICROPOREUX 160

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 161

PREMIÈRE PARTIE :
SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I - PRÉSENTATION DU PROBLÈME

Les sorbants poreux commerciaux tels que les zéolithes, les silices poreuses, les charbons actifs, les argiles pontées, les clathrates, les métallocyanates et les gels ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification et de la catalyse.

Parmi toutes ces variétés de sorbants qui offrent des potentialités très riches en sélectivité de forme, certains d'entre eux ne possèdent pas de structure cristalline ordonnée comme par exemple : les charbons actifs, le silicagel ou l'alumine activée qui présentent des pores non uniformes laissant pénétrer toutes les espèces moléculaires.

Contrairement à ce type de matériaux, les zéolithes déshydratées présentent un effet de "tamis moléculaire" remarquable grâce à la dimension régulière de leurs pores qui excluent ainsi toutes les molécules supérieures à leur diamètre. De tous les types de matériaux poreux, elles ont eu de loin, le meilleur impact technologique grâce à leur variété, leur activité catalytique, leur comportement en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs et leur stabilité.

Actuellement, seulement quelques zéolithes ont atteint le stade d'une activité commerciale intensive. Ce sont les zéolithes de type A dans les détergents et les agents de séchage ; les zéolithes de type X et Y comme catalyseurs de cracking et celles de type pentasil (ZSM5 et ZSM11) dans de nombreux procédés tels que la conversion du méthanol, l'isomérisation des xylènes et le déparaffinage.

Ce très vaste champ d'applications industrielles présenté par les zéolithes explique l'intérêt scientifique qui leur est sans cesse porté.

Cependant, les gisements naturels sont relativement rares et assez pauvres en variétés de zéolithes suffisamment intéressantes pour une application industrielle. Toutes ces considérations ont fait que la synthèse est aujourd'hui indispensable.

Bien que pour la recherche et certaines applications industrielles, on exige des zéolithes de grande pureté, il existe des domaines d'utilisation qui s'accrochent assez bien de matériaux moins élaborés (Stamboliev et al., 1985).

De plus, l'exploitation industrielle des zéolithes nécessite souvent leur mise en forme avant utilisation. L'addition de liants, notamment d'argiles, est souvent nécessaire à l'agglomération des cristaux zéolithiques afin d'en augmenter la force mécanique, la résistance à l'usure et donc la durée de vie. Les composites "zéolithe - argile" contiennent généralement au moins 20 % de liant.

Pour toutes ces considérations et aussi par souci d'économie afin de répondre aux demandes de plus en plus massives en zéolithes, on remplace souvent "les hydrogels" préparés à partir de produits purs commerciaux, par des silicates naturels tels que les argiles et les verres volcaniques (Howell, 1968) (Aiello et al., 1982).

C'est dans ce contexte que se situe la première partie de ce travail dans laquelle nous avons recherché une méthode de préparation de tamis moléculaires de types A, X et ZSM5 à partir essentiellement d'argile de type "bentonite" provenant de Maghnia dans l'ouest algérien. L'utilisation d'argile de type kaolin ayant été largement rapportée dans la littérature, nous avons restreint notre étude avec le kaolin du Djebel Debagh à quelques synthèses dans des domaines de mélanges réactionnels bien sélectionnés.

L'utilisation de produits naturels pour la synthèse de zéolithes, nécessite cependant une destruction préalable du réseau cristallin déjà existant. Si pour certains d'entre eux comme par exemple le kaolin, cette destruction est facile (une simple calcination à 600°C l'amorphise), ce n'est pas le cas pour d'autres comme les bentonites que ce traitement affecte peu.

Nous nous sommes donc proposés d'apporter une contribution dans ce domaine précis en recherchant une méthode de traitement du matériau naturel afin de le rendre le plus réactif possible pour la production de zéolithes relativement pures et bon marché.

Malgré le succès sans cesse croissant que connaissent les zéolithes, leurs applications sont tout de même limitées (pores de 2 à 8 Å) dès lors qu'il s'agit d'adsorber ou de catalyser des molécules larges comme celles que l'on trouve dans les résidus lourds du pétrole par exemple. Ainsi, pour répondre aux besoins industriels dans ce domaine d'applications, de nombreuses recherches sont activement menées dans beaucoup de pays pour la synthèse de matériaux à larges pores et thermiquement stables. C'est ainsi que l'on a vu apparaître des argiles pontées (PILC pour (Pillared Interlayered Clay) (Pinnavaia, 1983) dont la stabilité a été remise en cause (Oya et al., 1988), des zéolithes désaluminées présentant un réseau mésoporeux secondaire (Lynch et al. 1987) et tout récemment encore une zéolithe de la famille des aluminophosphates, baptisée "VPI5" qui aurait une structure présentant des pores de 13 Å (Davis et al., 1987).

Dans le même ordre d'idées, la seconde partie de nos travaux est consacrée à la préparation de matériaux à larges pores ou plus exactement mésoporeux, à partir d'attaques acides de produits naturels très peu étudiés, du moins de ce point de vue là : ce sont les inosilicates (pyroxènes et amphiboles) de structures en chaînes ou fibreuses. Un bref rappel sur la classification des silicates nous permettra de situer les différents matériaux que nous allons rencontrer au cours de ce travail.

II - CLASSIFICATION DES SILICATES

La classification structurale des silicates due à BERRY et MASON (1959) est basée sur l'enchaînement des tétraèdres de silice (SiO_4), qui confère à ces minéraux leur morphologie, leurs propriétés physiques et leur stabilité. Les ions oxygène sont les éléments constitutifs principaux des silicates et les ions Si^{4+} sont toujours logés dans les cavités tétraédriques c'est à dire au centre des tétraèdres (SiO_4)⁴⁻.

Les différents types d'association des tétraèdres SiO_4 conduisent aux différentes familles de silicates :

II - 1 : LES SILICATES À TÉTRAÈDRES ISOLÉS ou néosilicates (orthosilicates). Ils se caractérisent par des îlots de tétraèdres (SiO_4)⁴⁻ indépendants et isolés les uns des autres par des cations ; (ex : la forstérite : Mg_2SiO_4).

II - 2 : LES SOROSILICATES ou pyrosilicates, silicates à deux tétraèdres liés l'un à l'autre par mise en commun d'un atome d'oxygène et formant des unités [Si_2O_7]⁶⁻ ; (ex : l'hémimorphite : $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$).

II - 3 : LES CYCLOSILICATES, dans lesquels les tétraèdres sont disposés en anneaux de trois, quatre ou six tétraèdres. Ils ont respectivement comme formule de groupe [Si_3O_9]⁶⁻, [Si_4O_{12}]⁸⁻ ou [Si_6O_{18}]¹²⁻. Ils mettent en commun deux oxygènes chacun ; (ex : béryl : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$).

II - 4 : LES INOSILICATES, formés de tétraèdres en chaînes simples, dans lesquelles deux tétraèdres voisins mettent en commun un atome d'oxygène. L'allure géométrique de ces chaînes dépend de la période de la chaîne qui est, soit simple $(\text{SiO}_3)^{2-}$; (ex : la germanite), soit double $[(\text{SiO}_3)_2]^{4-}$; (ex : les pyroxènes), ou encore triple $[(\text{SiO}_3)_3]^{6-}$; (ex : la wollastonite) ou quintuple $[(\text{SiO}_3)_5]^{10-}$ (ex : la rhodonite).

II - 5 : LES SILICATES À TÉTRAÈDRES EN RUBANS, également appelés inosilicates où des chaînes semblables à celles décrites précédemment sont jumelées. Suivant le type de chaînes condensées latéralement entre elles, nous obtenons une grande variété de rubans de composition :

$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$: deux chaînes à période simple ; (ex : la sillimanite).

$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$: deux chaînes à période double ; (ex : les amphiboles comme l'anthophyllite).

$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$: deux chaînes à période triple

$[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]^{16-}$: deux chaînes à période quintuple.

Il existe, mais très rarement, une condensation de trois chaînes pyroxène ; (ex : l'épididymite).

II - 6 : LES PHYLLOSILICATES

Dans ces silicates, les tétraèdres forment une couche (feuillelet). Ils sont reliés entre eux par trois de leurs sommets constituant ainsi un réseau plan, d'où émerge le sommet libre de chacun des tétraèdres. L'assemblage d'une infinité de chaînes pyroxènes ou amphiboles donne un feuillelet structural de formule : $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ caractéristique des micas, chlorites et argiles.

II - 7 : LES TECTOSILICATES

Ils ont des édifices tridimensionnels dans lesquels les tétraèdres sont soudés les uns aux autres par leurs quatre sommets. Chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. La formule structurale peut s'écrire $\text{SiO}_{4/2}$ ou SiO_2 ; (ex : les silices cristallines).

Ces tétraèdres SiO_4 peuvent être remplacés par des tétraèdres AlO_4 , GaO_4 , BO_4 , PO_4 , BeO_4 qui forment également des édifices tridimensionnels. La charpente qui n'est alors plus neutre électriquement, contient des cations de compensation ; (ex : les feldspaths, les feldspathoïdes et les zéolithes).

CHAPITRE I

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES ZÉOLITHES

I - 1 : GÉNÉRALITÉS

Les zéolithes sont des silicates cristallisés, appartenant au groupe des tectosilicates décrit précédemment (introduction). Leur formule chimique peut être exprimée en oxydes par : $M_{2/n} O, Al_2O_3, x SiO_2, y H_2 O$.

Où M représente un ou plusieurs métaux de valence n, le plus souvent alcalins ou alcalinoterreux et $x \geq 2$ (Loewenstein, 1954).

Contrairement aux feldspaths et feldspathoïdes dont la charpente est si compacte que les cations de compensation restent piégés dans les interstices, les zéolithes présentent l'avantage de contenir des cations mobiles ainsi que des molécules d'eau. Cet avantage autorise l'échange d'ions et une déshydratation réversible, faisant de ces matériaux de véritables "tamis moléculaires" (Mac Bain, 1932).

La comparaison des densités de ces trois familles de tectosilicates, permet d'avoir une idée sur leurs porosités relatives : les feldspaths (entre 2,6 et 2,7) ; les feldspathoïdes (entre 2,3 et 2,5) et les zéolithes (entre 1,9 et 2,3).

La structure poreuse des zéolithes confère à ces matériaux des propriétés remarquables déjà signalées à la fin du siècle dernier par Eichorn (1858), Damour (1858) et Friedel (1896). Nous reviendrons sur ces propriétés au paragraphe I.- 4.

I - 2 : CLASSIFICATION DES ZÉOLITHES

On connaît les zéolithes depuis maintenant plus de 200 ans, grâce à un minéralogiste suédois, le Baron Cronsted, qui a découvert la "stilbite" en 1756.

I - 2 - 1 : LES ZÉOLITHES NATURELLES

Les zéolithes naturelles sont formées par voie géochimique. Elle proviennent de la transformation des roches primitives sous l'action de la température et des lessivages. Les sources les plus importantes sont les sédiments pyroclastiques ou tuffs vitreux, constitués de grains de verres volcaniques (Iijima, 1980).

Tableau 1 : LES ZÉOLITHES NATURELLES

GROUPES ESPÈCES	Formule normale de la maille	GROUPES ESPÈCES	Formule normale de la maille
ANALCITE		GISMONDITE	
Analcite	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}), 16\text{H}_2\text{O}$	PHILLIPSITE	
Wairakite	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}), 16\text{H}_2\text{O}$	Phillipsite	$(\text{K},\text{Na})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}), 20\text{H}_2\text{O}$
Pollucite	$\text{Cs}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}), 8\text{H}_2\text{O}$	Gismondite	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}), 16\text{H}_2\text{O}$
Leucite	$\text{K}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	Harmotome	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}), 12\text{H}_2\text{O}$
NATROLITE		Garronite	$\text{NaCa}_{2,5}(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}), 13, 5\text{H}_2\text{O}$
Natrolite	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}), 16\text{H}_2\text{O}$	Yugawaralite	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}), 8\text{H}_2\text{O}$
Thomsonite	$\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}), 24\text{H}_2\text{O}$	HEULANDITE	
Edingtonite	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}), 8\text{H}_2\text{O}$	Heulandite	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}), 24\text{H}_2\text{O}$
Mesolite	$\text{Na}_4\text{Ca}_6(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}), 22\text{H}_2\text{O}$	Brewsterite	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}), 10\text{H}_2\text{O}$
Scolecite	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}), 24\text{H}_2\text{O}$	Stilbite	$(\text{Na}_2\text{Ca}_4)(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}), 28\text{H}_2\text{O}$
Gonnardite	$\text{Na}_{8-4}\text{Ca}_{4-8}(\text{Al}_{12-20}\text{Si}_{28-20}\text{O}_{80}), 24\text{H}_2\text{O}$	(Stéellerite)	
CHABASITE		Clinoptilolite	$(\text{Na},\text{K})_{4-6}(\text{Al}_{4-6}\text{Si}_{32-30}\text{O}_{72}), 24\text{H}_2\text{O}$
Chabasite (Herschellite)	$\text{Ca}_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{40})40\text{H}_2\text{O}$	MORDENITE	
Gmelinite	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}), 24\text{H}_2\text{O}$	Mordenite (ou ptilolite)	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$
Offretite	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\dots)(\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}), 14\text{H}_2\text{O}$	Dachiardite	$\text{Na}_5(\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}), 12\text{H}_2\text{O}$
Erionite	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\dots)(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}), 23\text{H}_2\text{O}$	Epistilbite	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}), 16\text{H}_2\text{O}$
Levynite	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}), 18\text{H}_2\text{O}$	Ferrierite	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}), 18\text{H}_2\text{O}$
Laumotite (Léonardite)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}), 16\text{H}_2\text{O}$	Bikitaite	$\text{Li}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})2\text{H}_2\text{O}$
Hydroxy- Cancrinite	$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}), 5\text{H}_2\text{O}$	FAUJASITE	
Hydroxy- Sodalite	$\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}), 4\text{H}_2\text{O}$	Faujasite	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_{32}(\text{Al}_{64}\text{Si}_{128}\text{O}_{354}), 256\text{H}_2\text{O}$
		Paulingite	$(\text{K}_2,\text{Ca},\text{Na})_{152}(\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{672}) \sim 700\text{H}_2\text{O}$

En même temps que progressait la recherche systématique de ces minéraux qui ont, par la suite, été localisés dans de nombreux sédiments de plusieurs pays, leurs morphologies et structures cristallines étaient déterminées par radiocristallographie. Meier (1967) a classé les zéolithes naturelles en sept groupes, appelés par le minéral de base (tableau 1).

Bien que les propriétés remarquables de ces zéolithes aient été reconnues très tôt, leurs difficultés d'exploitation n'ont pas permis leur développement à grande échelle. De plus, les zéolithes les plus répandues telles que la phillipsite ou l'analcime, ont moins d'applications industrielles que celles de type faujasite par exemple, qu'on ne trouve qu'en faible quantité, mélangées à d'autres minéraux.

Ce n'est qu'à partir des années 1950, à la suite de la synthèse à basse température des zéolithes à larges pores (Milton, 1953) que l'utilisation industrielle des zéolithes s'est développée et connaît, depuis, un essor prodigieux.

1 - 2 - 2 : LES ZÉOLITHES SYNTHÉTIQUES

Elles comprennent les zéolithes naturelles synthétisées mais aussi les zéolithes nouvelles qui n'ont pas d'équivalent naturel.

Jusqu'au début des années 1980, les zéolithes synthétisées étaient presque exclusivement des aluminosilicates, possédant des teneurs respectives en aluminium et silicium très variables. Au départ, faiblement siliciques, telles que les zéolithes de type A (n'ayant pas d'équivalent naturel) et X (isotype de la faujasite naturelle) pour lesquelles le rapport Si/Al molaire varie entre 1 et 1,5 ; les zéolithes ont peu à peu été préparées avec une plus forte teneur en silice. On a vu apparaître progressivement des zéolithes avec des rapports molaires Si/Al allant de 1,5 à 5 comme dans la mordenite ou la zéolithe Y (isotype de la faujasite). Plus tard, les rapports sont allés de 10 à l'infini comme dans la famille des ZSM (de type pentasil, n'ayant pas d'équivalent naturel).

L'accroissement du taux de silicium dans la charpente zéolithique se traduit en effet par une amélioration des stabilités thermiques et chimiques de ces matériaux.

C'est ainsi que la zéolithe ZSM5, élaborée vers les années 1970 (Argauer et Landolt, 1972) a révolutionné les procédés de conversion du méthanol en super carburant. Le succès prodigieux qu'a connu cette zéolithe riche en silice a poussé les chercheurs à atteindre un stade ultime : les silicalites, ne contenant pratiquement plus d'aluminium (Grose et Flanigan, 1977) ; (Rollman, 1979) ; (Marosi et al., 1980).

Depuis les années 1980, une famille entièrement nouvelle de solides synthétiques, connaît un essor considérable : c'est la famille des aluminophosphates, de structure zéolithique. Ils sont constitués de tétraèdres AlO_4 et PO_4 contenant parfois une grande variété d'autres éléments tels que : le germanium, le gallium, le titane, le nickel, le fer, le beryllium, le bore, le lithium. Les familles de type (Alpo-n) (Wilson et al. 1982) ; (Sapo-n) (Lok et al. ,1984) et (Me Apo-n) (Flaningen et al. 1986) ont alors vu le jour. Elles représentent respectivement : les aluminophosphates ; les silicoaluminophosphates et les métalloaluminophosphates.

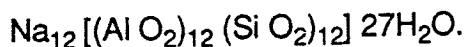
Certains de ces matériaux possèdent le même type de structure que des zéolithes aluminosilicatées, d'autres présentent des structures encore inconnues. Leur découverte a presque doublé le nombre de zéolithes disponibles par rapport aux aluminosilicates classiques.

I - 3 : STRUCTURE DES PHASES RENCONTRÉES AU COURS DE NOS SYNTHÈSES

I - 3 - 1 : LES ZÉOLITHES DE TYPES A ET X

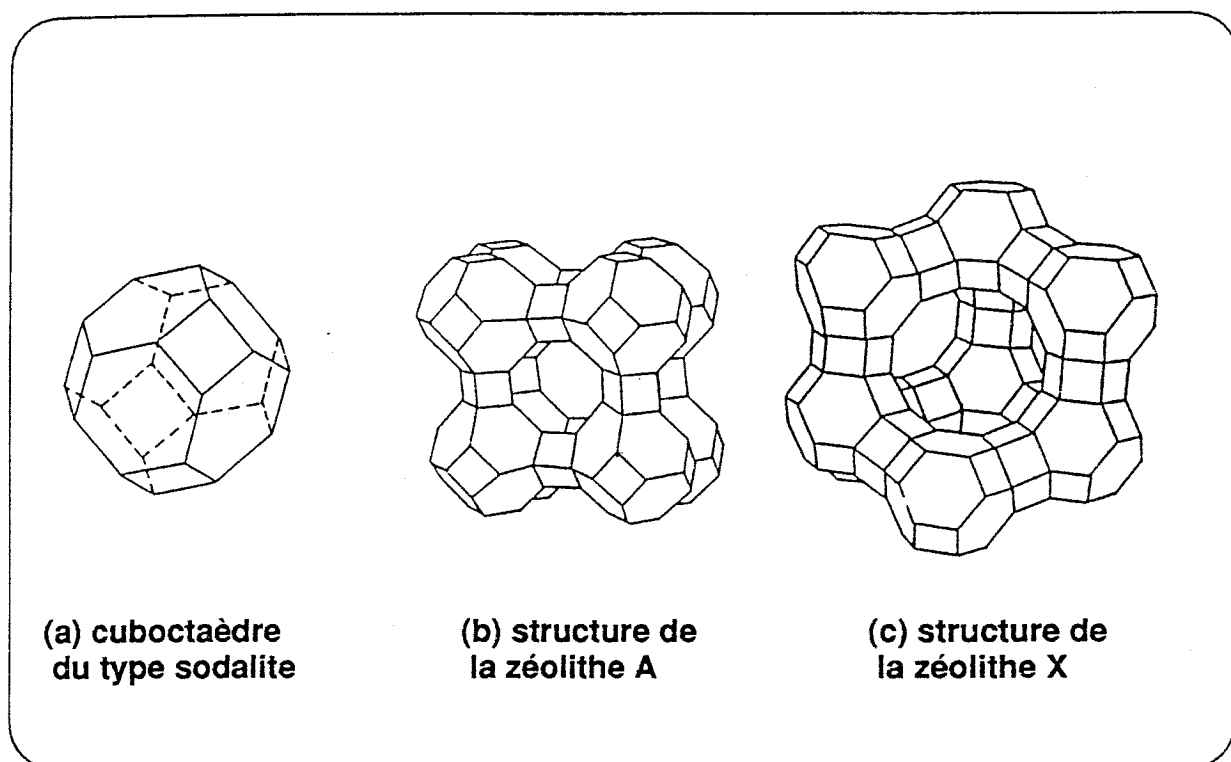
L'élément de base de la charpente aluminosilicatée est un cuboctaèdre, constitué de 24 cations Si^{4+} et Al^{3+} , liés par 36 ions oxygène (fig.1a).

- Dans les zéolithes de type A, qui n'ont pas d'équivalent naturel, chaque cuboctaèdre est relié à 6 autres au moyen de prismes à base carrée formés par 4 oxygènes. Une telle disposition conduit à une structure cubique simple où apparaissent deux types de cavités (fig.1b). Les grandes cavités appelées cages α , d'un diamètre de 11,3 Å communiquent entre elles par des ouvertures octogonales de 4,3 Å de diamètre . Les petites cavités, ou cages β ont un diamètre de 6,6 Å et communiquent avec les grandes cavités par des ouvertures hexagonales de 2,5 Å de diamètre. La maille élémentaire typique peut s'écrire :



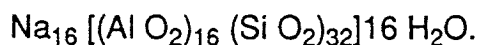
- Dans les zéolithes de type X, ayant pour équivalent naturel la faujasite, chaque cuboctaèdre est relié à 4 autres au moyen de prismes à base hexagonale formés par 6 oxygènes (fig.1c). une telle disposition aboutit à une structure cubique faces centrées. Ici également, on rencontre des grandes cavités de diamètre 11,6 Å communiquant entre elles par des ouvertures de 7,4 Å de diamètre. Les petites cavités sont analogues à celles rencontrées dans la zéolithe A. La maille élémentaire peut s'écrire : $Na_{86} [(Al O_2)_{86} (Si O_2)_{106}] 264H_2O.$

Fig. 1



I - 3 - 2 : L'ANALCITE

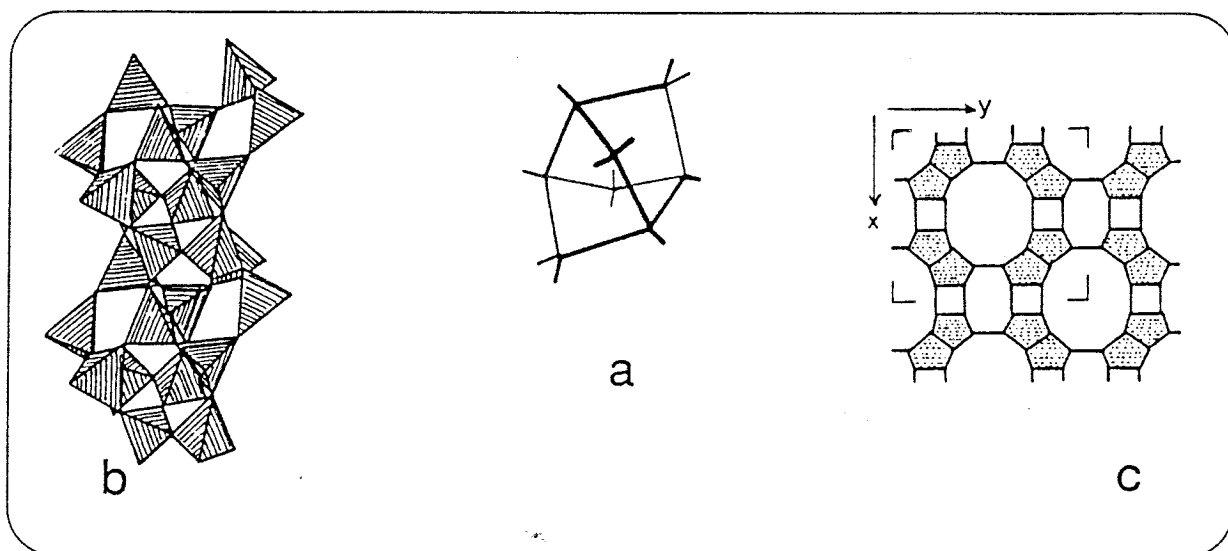
Dans les zéolithes de ce groupe, dont la structure a été déterminée par Taylor (1938), la charpente aluminosilicatée comprend des anneaux de 6 à 4 tétraèdres (Si,Al)O₄, liés par leur 4 sommets. Il en résulte des canaux de faibles diamètres (2,6 Å). La maille élémentaire est représentée par :



I - 3 - 3 : LA MORDÉNITE

L'élément de base de cette zéolithe est constitué par un assemblage de cycles à 5 tétraèdres (fig.2 a). Ces cycles forment des chaînes complexes liées entre elles (fig.2 b), conduisant à une structure où apparaissent des canaux parallèles aux chaînes et d'un diamètre interne de 6,6 Å (fig.2 c). On peut représenter la maille élémentaire par : $\text{Na}_8 [(\text{Al O}_2)_8 (\text{Si O}_2)_{40}] 24 \text{H}_2\text{O}$.

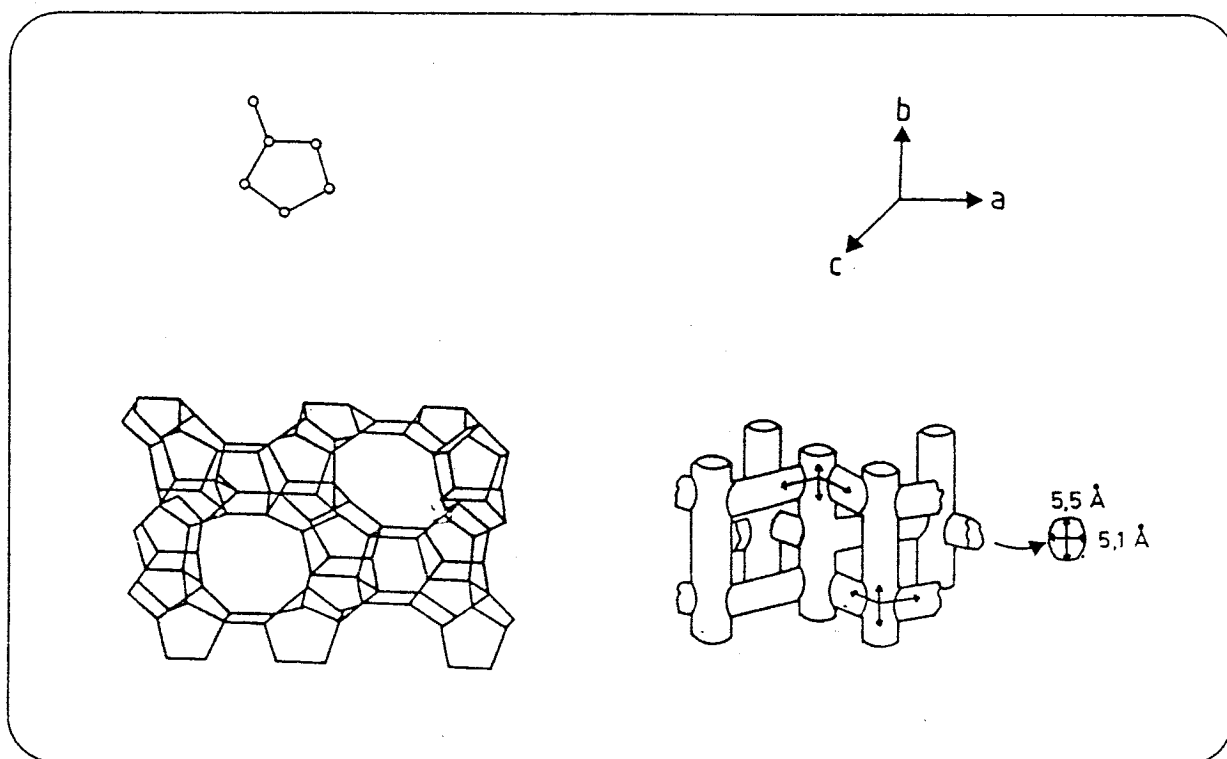
Fig. 2 : Structure de la Mordénite



I - 3 - 4 : LA ZÉOLITHE DE TYPE ZSM5

L'édifice cristallin de cette zéolithe est basé sur le complexe 5 - 1, résultant de l'association de 6 tétraèdres Si O₄ ou Al O₄, conduisant au feuillet pentasil (fig.3). La charpente de la ZSM5 présente deux systèmes de canaux interconnectés limités par des cycles à 10 tétraèdres : un système de canaux rectilignes d'ouverture (5,4 Å x 5,6 Å) et l'autre de canaux en zigzag d'ouverture (5,1 Å x 5,5 Å.)

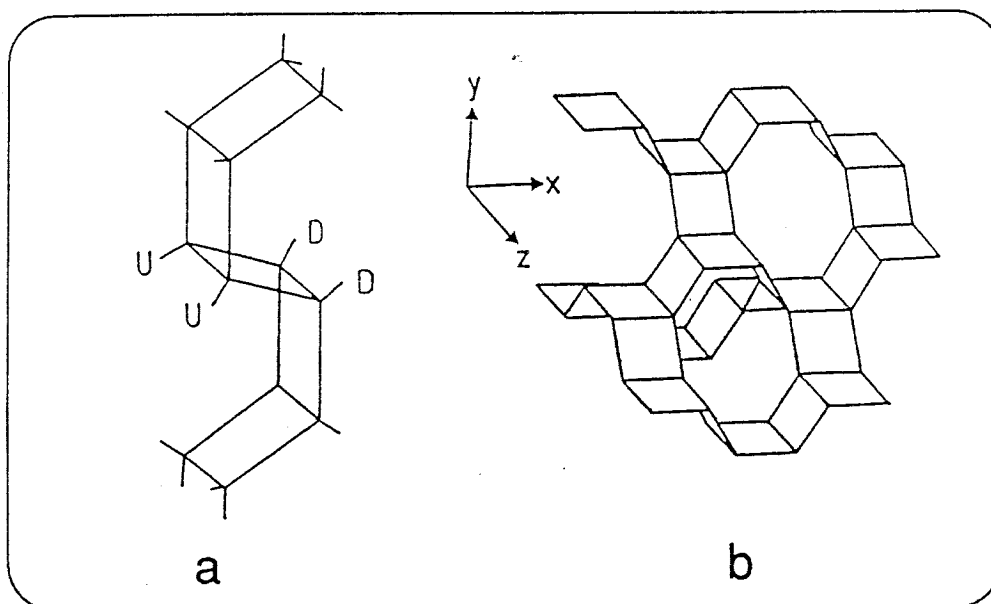
Fig. 3 : Charpente et canaux de la zéolithe ZSM5



1 - 3 - 5 : LA ZÉOLITE P

Elle a pour équivalent naturel la gismondite que l'on peut décrire à l'aide de doubles chaînes crénelées (fig.4 a). Les 4 tétraèdres formant les contours tétragonaux de la chaîne peuvent avoir leurs sommets dirigés soit vers le haut (u) ou vers le bas (d). Les oxygènes latéraux servent alors aux liaisons entre les chaînes. La gismondite offre des canaux à contours octogonaux (fig.4 b). On peut représenter la maille élémentaire de la zéolite P par : $\text{Na}_6 [(\text{Al O}_2)_6 (\text{Si O}_2)_{10}] 15\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 4 : Structure de la gismondite

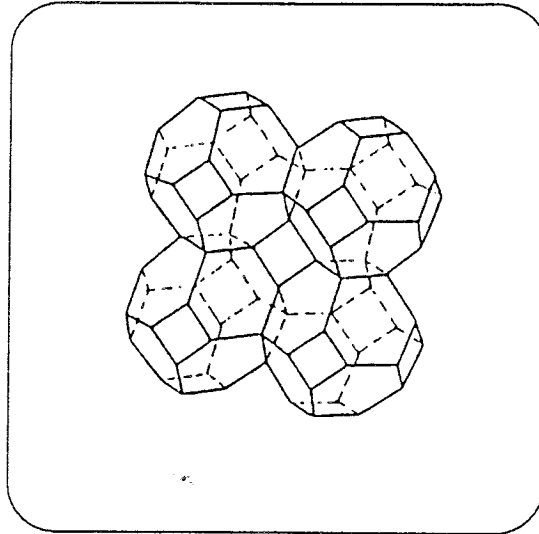


1 - 3 - 6 : L'HYDROXSODALITE (HS)

La structure de ce feldspathoïde est la même que celle de la sodalite dont elle est un homologue synthétique. Elle consiste en un arrangement cubique de cuboctaèdres représenté sur la figure 5. Des compositions contenant des quantités variables d'hydroxyde de sodium ont été préparées. On peut représenter la maille élémentaire par : $\text{Na}_6 [(\text{Al O}_2)_6 (\text{Si O}_2)_6] \sim 7,5\text{H}_2\text{O}$.

L'hydroxysodalite, l'analcite et la gismondite, ont des canaux de faible diamètre (environ 2,6 Å). Les molécules les plus larges qu'elles puissent adsorber sont les molécules d'eau, ce qui les rend peu intéressantes comme tamis moléculaires.

Fig. 5 : Structure de la sodalite



I - 4 : LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ZÉOLITHES

Les applications les plus anciennes sont liées à l'échangeabilité des cations de compensation (adoucissement des eaux par les permutites)(Amphlett, 1964). Toutefois, le manque d'approvisionnement en zéolithes naturelles a limité leur développement à l'échelle industrielle.

Depuis l'avènement des zéolithes synthétiques, ces silicates ont envahi le marché et sont largement utilisés comme échangeurs d'ions, adsorbants et tamis moléculaires ou encore comme catalyseurs et supports de catalyseurs ou enfin comme charges.

I - 4 - 1 : APPLICATIONS LIÉES À L'ÉCHANGE D'IONS

La capacité d'échange cationique des zéolithes est élevée et peut atteindre environ 6,5 meq/g. Elle a été mise à profit dans les domaines principaux de :

- **La détergence** : le remplacement des polyphosphates par les zéolithes de types A et X est l'un des marchés les plus importants (Mukaiyama et al., 1986). Il a pour but d'éliminer les phénomènes d'eutrophisation créés par les lessives phosphatées.

- **L'industrie nucléaire** : les zéolithes (la mordenite, par exemple) remplacent avantageusement les résines organiques pour la décontamination des eaux radioactives (Yoshikawa et al., 1986). Elles sont en effet plus stables aux irradiations et à la température.

- **L'alimentation** (élimination du sodium dans le lait) ; **l'agriculture** (engrais et alimentation animale) ; **la métallurgie** (bains de nickelage) et **le traitement des eaux usées**.

Grâce à cette propriété d'échange d'ions, de nombreuses variations peuvent être apportées au sein des zéolithes : modification de la taille des pores par échange cationique, augmentation de la stabilité thermique par décationisation et amélioration des propriétés catalytiques par incorporation de métaux tels que Ni, Pt...

1 - 4 - 2 : APPLICATIONS LIÉES À L'ADSORPTION

L'eau qui entoure les cations de compensation peut être désorbée par simple chauffage, d'où le terme de "zéolithe" donné par Cronsted, 1756) et composé du grec : "zéo" (je bous) et "lithos" (pierre). Il traduit ainsi le comportement de ces minéraux sous l'action du chalumeau.

La zéolithe, déshydratée, devient alors active, offrant un très grand volume pour l'adsorption, pouvant atteindre 0,35 ml/g. L'eau peut être remplacée par d'autres molécules organiques ou minérales suivant la dimension des pores.

Les zéolithes présentent des canaux allant de 2,2 à 8 Å de diamètre et des cavités larges de 6,6 à 11,8 Å (on commence à voir apparaître des solides zéolithiques de dimensions de pores plus élevées). Ces propriétés ont permis l'utilisation des zéolithes dans les domaines :

- **du séchage des gaz et des liquides** (air, gaz naturel, liquides organiques) par les zéolithes de types A, X et Y (isotype de la faujasite naturelle).
- **de la désulfuration** : (élimination de H₂S dans le gaz naturel par les zéolithes de type A et X).
- **de la séparation** : (ex . : des paraffines normales et branchées).
- **de l'épuration** des eaux usées, des hydrocarbures et de l'air...
- **de l'industrie alimentaire** (décoloration des huiles, préservation des fruits et légumes).

On pourrait encore citer d'innombrables exemples d'application de l'adsorption dans d'autres domaines tout aussi importants tels que la biochimie, l'électrochimie, la métallurgie, la chromatographie, les agents extincteurs, l'énergie thermique ou les double vitrages.

L'originalité des sorbants zéolithiques par rapport à d'autres plus communs tel que le silicagel par exemple, relève de leur propriété de sélectivité. C'est pourquoi on les appelle aussi "tamis moléculaires".

I - 4 - 3 : APPLICATIONS LIÉES AUX PROPRIÉTÉS DE SURFACE INTERNE

La surface interne offerte par les zéolithes peut atteindre plusieurs centaines de m²/g (600 à 800). Elle dépend du type structural et de la composition chimique. Grâce à leur grande surface, à leur stabilité thermique et leur action très sélective, les zéolithes présentent certains avantages sur les catalyseurs et supports de catalyseurs amorphes, classiques, utilisés jusqu'alors.

La réduction du taux de cokéfaction, des temps de recyclage, ainsi que l'augmentation de la production d'essence dans les unités utilisant les zéolithes comme catalyseurs, ont amené une véritable révolution dans l'industrie du pétrole (Demel et al., 1966) (Milton, 1968). Il suffit de voir le nombre considérable de brevets déposés à ce sujet pour réaliser combien ces matériaux sont appliqués dans diverses réactions de **cracking, reforming, hydrogénation** et **conversion**. A titre d'exemples, nous citerons les applications de la zéolithe ZSM5 dans :

- **le crackage des charges de n-paraffines à longues chaînes.**
- **le selectoforming, le m-forming**, où elle permet d'améliorer l'indice d'octane des carburants.
- **la synthèse de l'éthylbenzène**, précurseur du styrène, procédé dans lequel elle remplace avantageusement le catalyseur Al Cl₃.
- **l'isomérisation** des xylènes en paraxylènes.
- **la conversion du méthanol** issu du charbon ou du gaz naturel en essence contenant des alcanes allant de C₄ à C₁₀ (Weisz et al., 1979).

I - 4 - 4 : APPLICATIONS LIÉES AUX PROPRIÉTÉS DE CHARGES

Les zéolithes sont également utilisées comme charges dans :

- **les matières plastiques**, qu'elles protègent de la dégradation par rayonnement ultra-violet.
- **les ciments** (pour limiter leur expansion).
- **l'industrie textile** (comme antistatiques dans les fibres synthétiques).
- **l'industrie du papier** (pour sa consistance).
- **l'industrie des revêtements** (anti corrosion, agents ignifugeants).

Toutes ces propriétés que nous venons de survoler, témoignent de la richesse des développements potentiels des zéolithes. Leur succès comme catalyseurs sélectifs dans les réactions diverses en chimie des hydrocarbures, devrait bientôt s'étendre à d'autres domaines de la chimie organique ou pharmaceutique.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES ZÉOLITHES

II - 1 : GÉNÉRALITÉS

Les zéolithes sont généralement synthétisées à partir d'une solution aqueuse basique, contenant de la silice et de l'alumine, à des températures inférieures à 450°C.

Les premières synthèses hydrothermales, effectuées à des températures supérieures à 200°C, ont conduit à des phases comme la mordénite (Barrer, 1948) ou l'analcite (Barrer et White, 1951).

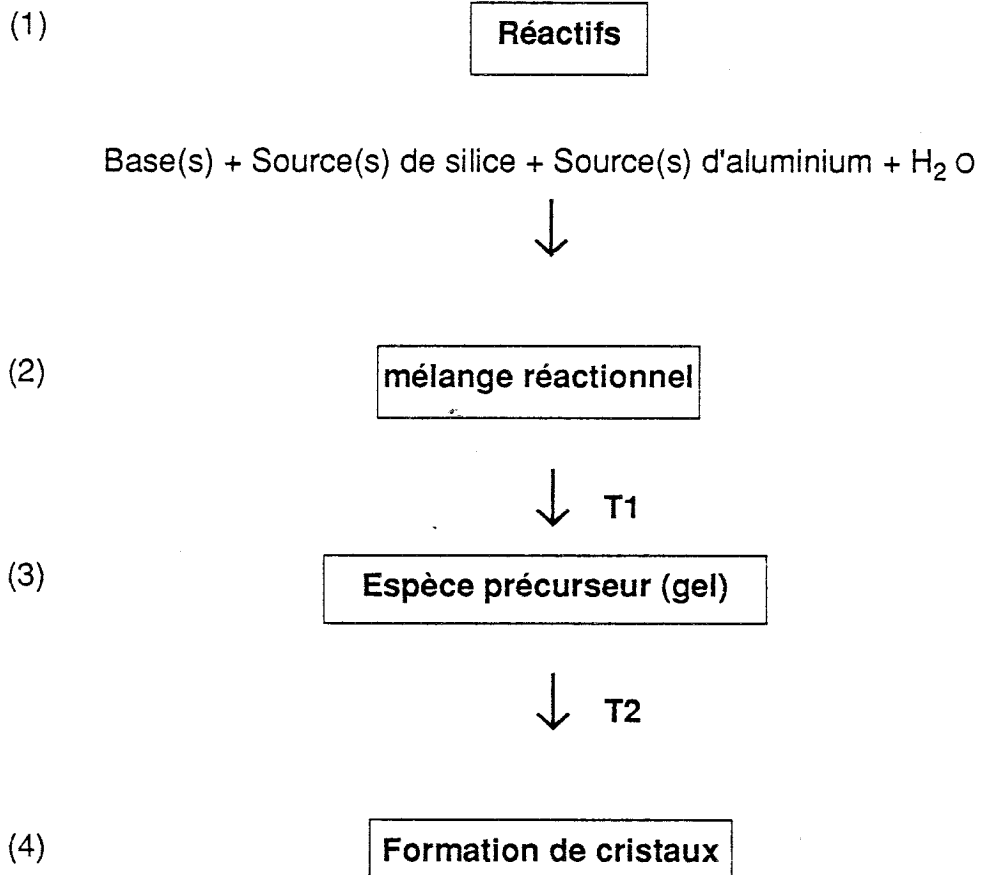
C'est vers la fin des années 1950 que les recherches se sont orientées vers la synthèse hydrothermale à partir de gels plus réactifs et à des températures plus basses (autour de 100°C) (Milton, 1953). Depuis, de nombreux chercheurs ont poursuivi les travaux dans cette voie.

Les premières synthèses ont utilisé des bases simples telles que la soude ou la potasse. Elles ont permis la préparation de zéolithes à larges pores comme par exemple les zéolithes de types A et X (Zhdanov, 1968) (Breck et Flanigen, 1968). Depuis, la gamme des produits cristallisés s'est largement étendue grâce à :

- l'emploi de mélanges à deux bases,
- le remplacement partiel ou total des cations alcalins par des cations organiques, permettant la synthèse de zéolithes riches en silice. Ce résultat est obtenu à température généralement plus élevée (entre 100 et 200°C) et avec un pH plus faible du milieu réactionnel. Barrer et Denny (1961), Kerr et Kokotailo (1961) ont les premiers exploré intensivement l'utilisation des bases organiques.

Les premiers structurants organiques employés étaient les cations alkylammonium qui ont permis, entre autres, la synthèse des zéolithes de type ZSM (Brit. Pat. 1968) (Neth. Pat. 1971) (Argauer, 1972). L'emploi des structurants s'est ensuite étendu à des cations plus complexes tels que le 1,4 diazabicyclo (2,2,2) octane (DABCO). L'environnement cationique oriente la structure et influence notablement sur la nature de la phase synthétisée.

Schématiquement, les étapes de la synthèse des zéolithes se présentent de la façon suivante :



La nature cristallographique de la phase finale dépend d'un grand nombre de facteurs physicochimiques. On peut citer :

- **la nature des réactifs** et leur prétraitement. Les composés généralement utilisés sont :

Sources de silicium : silicates, silice, verres, minéraux divers.

Sources d'aluminium : aluminates, sels d'aluminium, verres, minéraux divers.

Sources de cations : hydroxydes ou oxydes d'alcalins ou d'alcalinoterreux , sels , bases ou sels organiques, silicates et aluminates.

- **la composition du mélange réactionnel** et la façon dont il a été réalisé.
- **l'homogénéité ou l'hétérogénéité du mélange.**

- le pH du milieu
- Le mûrissement du gel
- la température et la pression de cristallisation
- l'ajout de germes
- l'ajout de molécules spéciales
- la forme du récipient
- etc.

Les zéolithes sont généralement synthétisées à partir de produits purs commerciaux. Cependant, dans la production industrielle, il est plus intéressant économiquement de remplacer ces produits par des matières réactives équivalentes, obtenues à partir de produits naturels.

II - 2 : SYNTHÈSES À PARTIR DE MATIÈRES PREMIÈRES NATURELLES

II - 2 - 1 : INTRODUCTION

Dans certains domaines d'application, il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser des zéolithes d'une très grande pureté. Des produits ne contenant qu'une certaine quantité de zéolithe peuvent être suffisants et sont alors préparés à partir de matières premières naturelles ou même de récupération (Stamboliev et al., 1985).

Indépendamment de ces cas extrêmes où la pureté n'est pas recherchée, la demande de plus en plus élevée en matériaux zéolithiques a poussé à la recherche de produits de moins en moins chers. C'est pourquoi on a utilisé comme sources de silicium et d'aluminium : des verres, des basaltes, des sédiments, des feldspaths, des feldspathoïdes, des tuffs volcaniques, des diatomites et des argiles (Aiello et Franco, 1968) (Aiello et al., 1980). Les procédés les plus importants utilisent les argiles.

II - 2 - 2 : SYNTHÈSES À PARTIR D'ARGILES

Les argiles sont des aluminosilicates à structure feuilletée (phyllosilicates), résultant de l'altération lente des minéraux primitifs tels que les feldspaths, les micas, les amphiboles et les pyroxènes. Elles se distinguent entre elles par le type de feuillet et l'écartement entre les feuillets. Duchaufour (1965) en a donné une classification simplifiée (tableau 2).

Tableau 2

ARGILES PHYLLITEUSES

Modèle te - oc - te

Epaisseur des feuillets (minimum) 10Å

- Dioctaédrique (Al⁺⁺⁺)

+ Substitution dans la couche tétraédrique
Epaisseur constante des feuillets

Epaisseur variable des feuillets

Muscovite
Illites
Vermiculite
(partie)

+ Pas de substitution dans la couche tétraédrique

Talc

Epaisseur constante des feuillets
pas de substitution couche octaédrique :

Pyrophyllite

Epaisseur variable des feuillets
substitution couche octaédrique :

Montmorillonite

- Trioctaédrique (Mg⁺⁺)

+ pas de substitution :

Talc

+ Substitution dans la couche tétraédrique

Biotite

pas de brucite [Mg(OH₂)] intercalaire
brucite intercalaire

Vermiculite (partie)
Chlorite

Modèle te - oc

Epaisseur des feuillets 7 Å.

- Dioctaédrique (Al⁺⁺⁺)

(pas de substitution).

Epaisseur constante des feuillets

Epaisseur variable (intercalation de H₂O)

Kaolinite
Halloysite

- Trioctaédrique (Mg⁺⁺) (pas de substitution) :

Antigorite
(Serpentine)

ARGILES FIBREUSES

Epaisseur des feuillets 10 Å

(modèle te - oc-te en rubans) :

Attapulgit
(Palygorskite)

Epaisseur 12 Å :

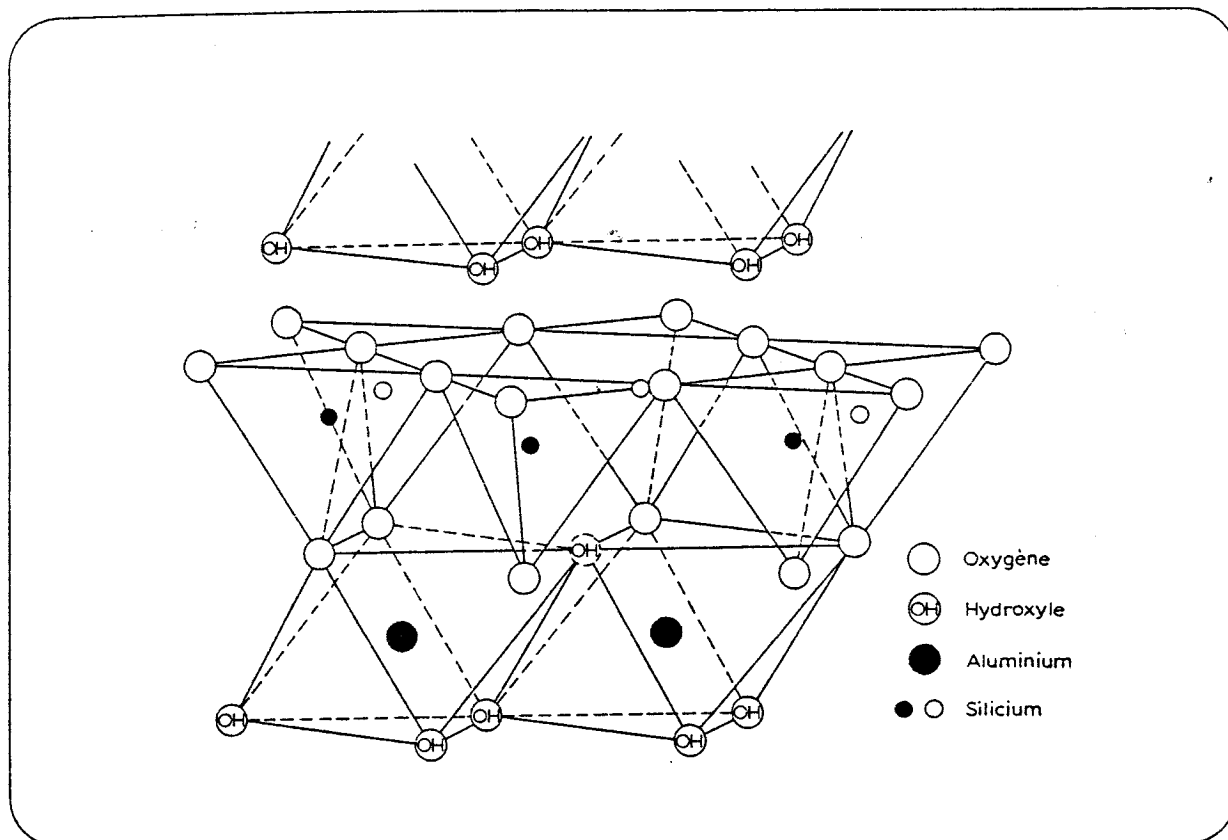
[association d'une fibre SiO₂ et d'une fibre Mg (OH)₂]

Sépiolite

L'argile la plus utilisée pour la synthèse des zéolithes est de loin le "kaolin" que l'on peut trouver dans un état assez pur avec la composition chimique :

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'unité structurale de base est un feuillet aluminosilicate formé par une couche de siliciums en coordination tétraédrique avec des oxygènes et une couche d'aluminiums en coordination octaédrique avec des oxygènes et des ions hydroxyles (fig. 6)

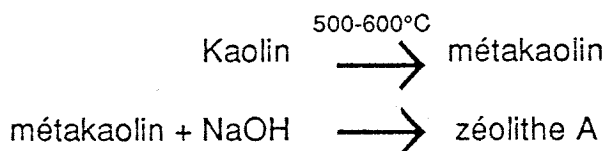
Fig. 6 : Structure schématique de la kaolinite (Grim, 1953)



Ces feuillets, d'une épaisseur d'environ 7 Å, sont empilés les uns sur les autres et forment les cristaux de ce phyllosilicate de type 1/1.

En vue de sa transformation en zéolithe, le kaolin est au préalable activé par une calcination à 600°C environ. Il est converti en "métakaolin", plus réactif, qui est ensuite traité par des solutions alcalines pour la synthèse des zéolithes recherchées.

Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du kaolin, voisin de 2, peut expliquer son utilisation intensive pour la synthèse de la zéolithe A dont on peut schématiser les étapes comme suit :



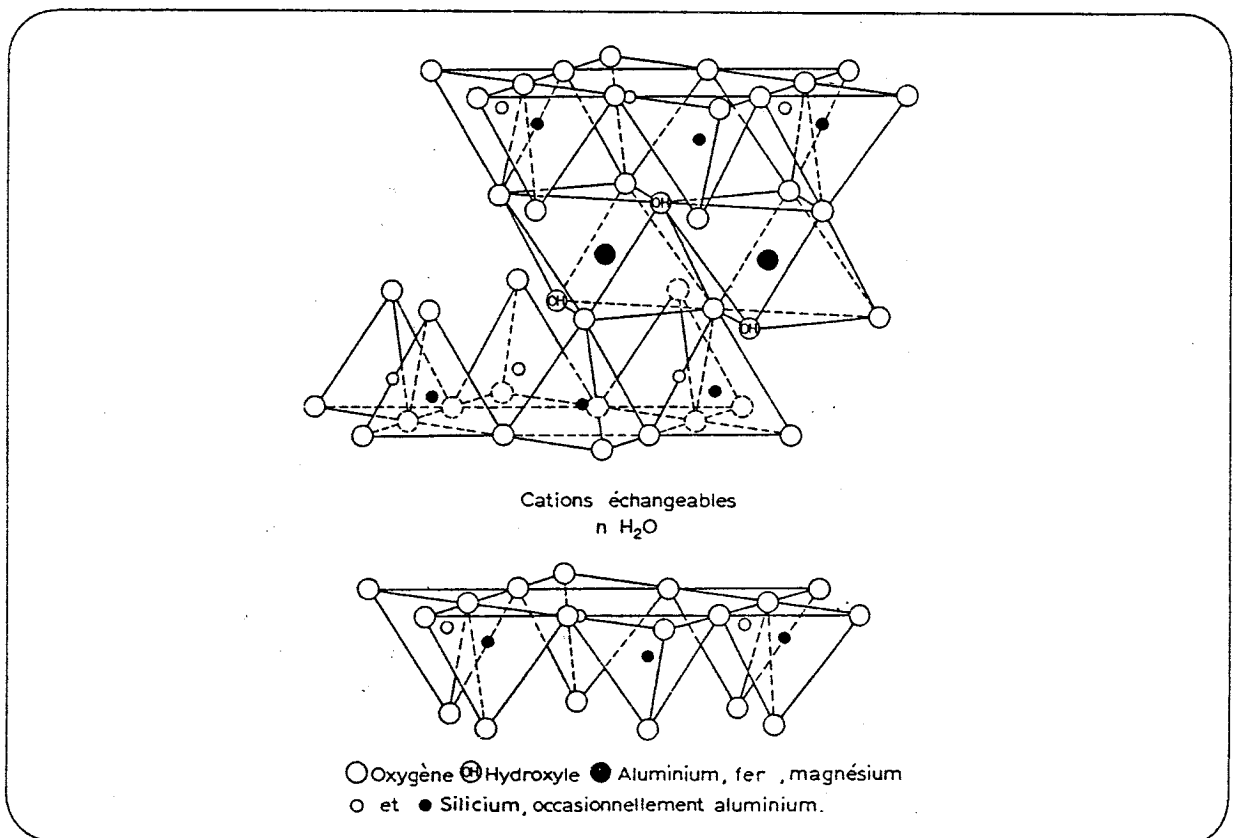
La réaction du métakaolin avec une base unique a été très tôt et systématiquement étudiée par Barrer et al. (1959). De ce fait, le métakaolin a connu un grand succès comme matière première pour la synthèse de zéolithes (Howell, 1968) (Drag et al., 1984).

Il est toutefois important de noter que si l'on supprime l'étape du traitement thermique du kaolin, la synthèse aboutit non pas à la cristallisation d'une zéolithe mais à celle de l'hydroxysodalite, feldspathoïde qui, rappelons-le, ne présente aucun intérêt industriel en tant qu'adsorbant.

D'autres argiles du groupe de la kaolinite ont été utilisées comme par exemple l'halloysite. Cette dernière ne diffère de la kaolinite que par la façon dont les feuillets sont empilés et par l'eau d'hydratation. L'halloysite est cependant beaucoup plus rare à trouver et de ce fait moins utilisée (Aiello et Franco, 1968).

A côté des argiles "kaoliniques" existent des argiles de type "smectite" dont la montmorillonite est la plus répandue. Contrairement à la kaolinite qui peut être considérée comme une argile "noble", en ce sens qu'elle est relativement pure, les smectites sont généralement contaminées par de nombreuses impuretés. De ce fait, elles n'ont reçu que peu d'attention comme sources de silice et d'alumine pour la préparation de zéolithes. L'intérêt que nous avons porté malgré tout à ce type d'argiles provient du fait qu'elles sont plus répandues dans la nature et plus faciles à extraire que le kaolin qui revient économiquement plus cher.

Fig. 7 : Structure schématique de la montmorillonite (Grim, 1953)



CHAPITRE III :

SYNTHÈSE À PARTIR D'ARGILES CALCINÉES EN PRÉSENCE DE SELS

III - 1 : MÉTHODES D'IDENTIFICATION ET D'ÉTUDE DES PHASES FORMÉES

III - 1 - 1 : RAYONS X

Les spectres de diffraction des RX ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips, de type PW 1009/80, avec goniomètre vertical et en utilisant la raie K_{α} du cuivre. Pour la détermination du taux de cristallinité des zéolithes synthétisées, nous avons utilisé deux méthodes :

- la première, utilisée par Howell (1963) donne le pourcentage de cristallinité comme suit :

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{S_e}{S_r} \times 100$$

où S_e représente la somme des intensités mesurées des pics de l'échantillon et S_r celle des pics de la référence. Les références standard utilisées sont les zéolithes commerciales.

- la seconde méthode, appelée méthode de l'étalon interne consiste à comparer deux échantillons dont l'un contient une quantité connue de la phase à étudier et l'autre la quantité inconnue à déterminer. Chaque échantillon est mélangé intimement avec une poudre cristalline de référence (étalon) en concentrations connues. Sur l'enregistrement de chaque échantillon, on compare les intensités de deux raies caractéristiques, l'une de la phase à analyser et l'autre de la phase de référence (étalon). Nous avons utilisé comme étalons le silicium ou la fluorine. L'obtention de bons résultats par cette méthode d'analyse nécessite un certain nombre de précautions dans la préparation des échantillons et le choix de l'étalon interne.

Afin d'avoir une idée sur le rapport Si/Al molaire de la charpente zéolithique (et non celui donné par l'analyse chimique qui tient compte également des phases amorphes éventuelles), nous avons estimé ce dernier par la méthode des RX, en présence d'un étalon interne (NaCl) et sur les échantillons de zéolithe X hydratés pendant trois jours sous une atmosphère à 80 % d'humidité relative. La méthode est basée sur le fait que le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans une faujasite et le paramètre a_0 de la maille sont liés entre eux par la relation linéaire :

$$Si/Al = \frac{192 b + c}{a_0 - c}$$

(Wright et Ruppert, 1968)

où $b = 0,00868$ et $c = 24,191$

La position des sommets des pics de diffraction des RX étant déterminée (on utilise les pics d'indices (8,2,2) (7,5,1) et (8,4,0) de la zéolithe et (2,0,0) du chlorure de sodium), on accède à trois valeurs de a_0 grâce à la relation suivante :

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

En prenant la moyenne de ces valeurs, on en déduit le rapport molaire Si/Al de la charpente. Pour cette étude, nous avons adopté la vitesse de défilement la plus lente du tracé du diagramme de diffraction (1/8 de degré par minute) et une vitesse de défilement du papier de 10 mm/minute.

III - 1 - 2 : ANALYSE CHIMIQUE

L'échantillon est mis en solution par des attaques répétées au moyen d'acides fluorhydrique et perchlorique. La silice est éliminée par volatilisation de H_2SiF_6 . L'analyse chimique a été effectuée par les méthodes classiques d'analyse.

Le calcium a été dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique ou à l'aide d'une électrode spécifique. Le fer, réduit par le chlorhydrate d'hydroxylamine, puis complexé avec la 1 - 10 phénanthroline, est dosé par colorimétrie à 500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Leres S30.

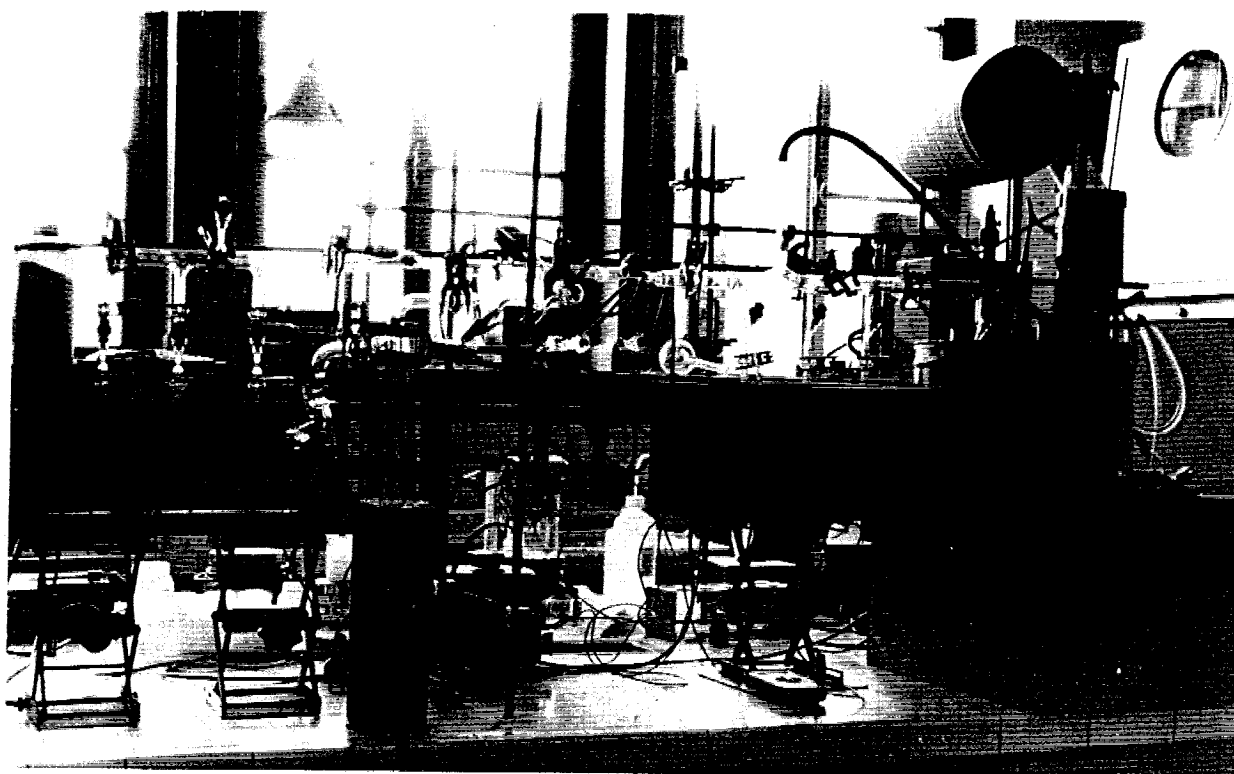
III - 1 - 3 : TENEUR EN EAU

Le pourcentage d'eau contenue dans les produits de synthèse est obtenu à partir de la perte en poids évaluée après chauffage d'une heure à 1000°C sur les échantillons préalablement humidifiés dans une atmosphère à 80 % d'humidité relative.

III - 1 - 4 : ADSORPTION DE VAPEURS ORGANIQUES

Le montage ci-dessous (planche 1) représente une rampe à vide permettant d'activer les échantillons sur la partie gauche de l'appareil puis de les transférer vers la partie droite où ils sont soumis aux vapeurs organiques sous une pression et une température données. La capacité d'adsorption des produits est évaluée par l'augmentation de leur masse.

Planche 1 : Montage pour l'adsorption de vapeurs organiques



III - 1 - 5 : MICROSCOPIE

L'observation au microscope optique, associée aux diagrammes de diffraction des rayons X, permet une première sélection des phases les mieux cristallisées. Les formes cristallines de ces phases sont ensuite confirmées par une observation au microscope électronique à balayage (MEB) qui permet d'examiner de manière plus représentative la surface des échantillons.

III - 1 - 6 : ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Nous avons utilisé une chaîne thermoanalytique Dupont constituée par une console 1090 B reliée à un module ATD 1200 monté sur un porte cellules 910. Les essais ont été réalisés au "Laboratoire de Dégradation des Polymères" de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène à Alger. Ils ont été effectués sous atmosphère dynamique d'argon (débit de 60 ml/min.) et à une vitesse de chauffe de 20°C/minute.

III - 1 - 7 : R. M. N. DU SOLIDE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium 29 ont été enregistrés sur un appareil de type Bruker MSL 300 HP, situé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

III - 1 - 8 : SPECTROSCOPIE I.R.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman I.R. - 20 à l'aide de pastilles au KBr.

III - 1 - 9 : TAILLE DES PARTICULES

La taille des particules a été déterminée à l'aide d'un analyseur "Shimadzu" de type SA-CP3. La cellule contenant la dispersion à analyser est logée dans une roue pouvant tourner autour d'un axe horizontal. La vitesse de sédimentation des particules peut être déterminée grâce à la mesure de la densité optique de la dispersion. Le diamètre des particules est ensuite calculé d'après la loi de Stokes, en fonction des données introduites. L'appareil fonctionne en mode gravitationnel pour les grosses particules, mais à partir d'une certaine taille de particules, la roue tourne avec une vitesse angulaire de 480 rotations par minute.

III - 2 : MATÉRIAUX UTILISÉS

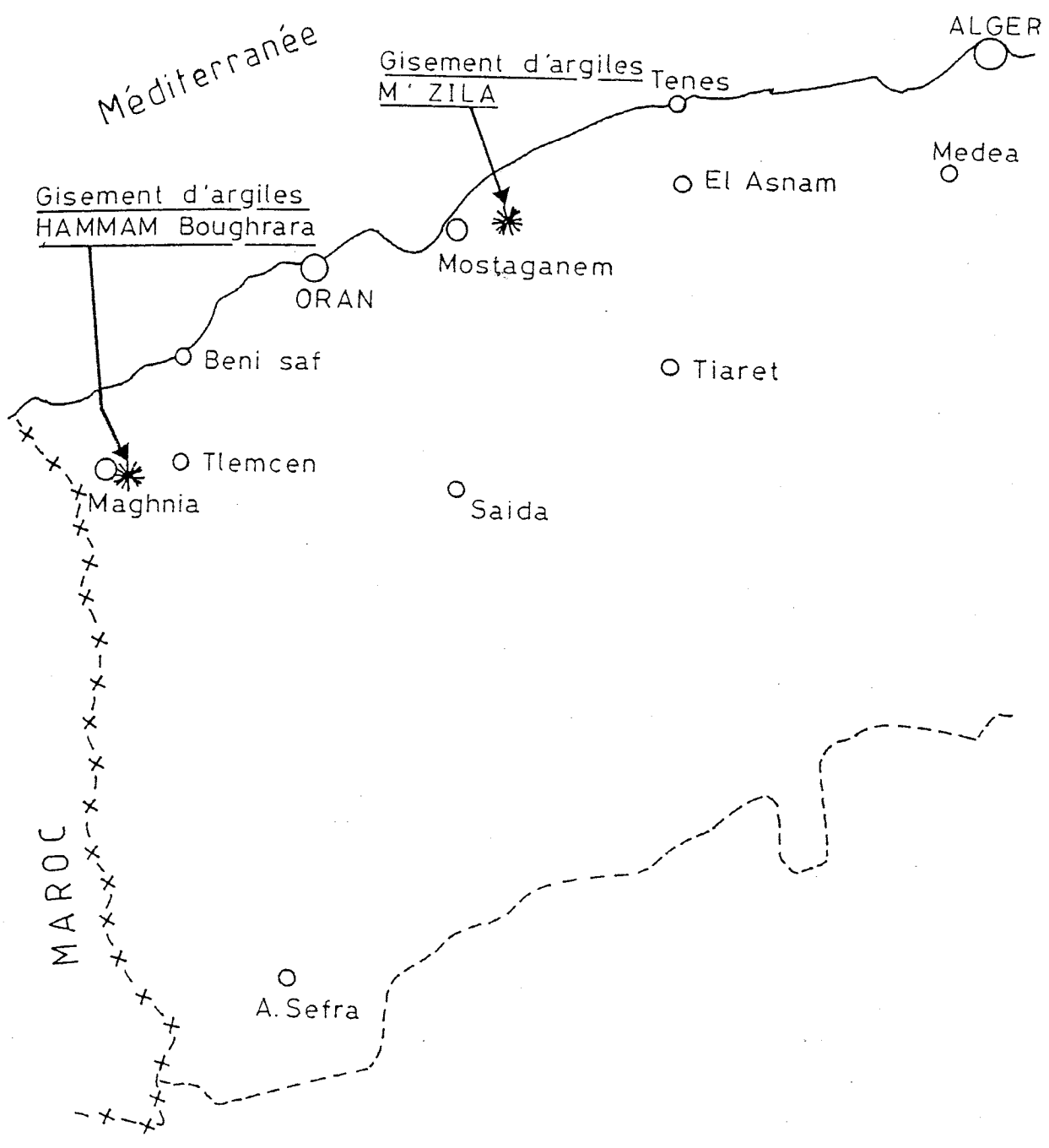
Parmi les différentes variétés d'argiles des gisements Algériens, nous nous sommes plus spécialement intéressés aux argiles de type "smectite" qui, rappelons le, ont été très peu étudiées comme produits de départ pour la synthèse de zéolithes. La seconde motivation à ce choix est la grande richesse de l'Ouest Algérien en gisements bentonitiques, constitués essentiellement de montmorillonite contaminée par du quartz.

Bien que les argiles de type "kaolin" aient été largement étudiées, nous avons appliqué notre méthode de synthèse au kaolin du Djebel Debagh et à l'argile de Tamazert.

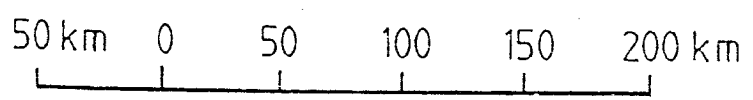
III - 2 - 1 : LA BENTONITE DE MAGHNIA

L'échantillon de bentonite qui nous a donné les meilleurs résultats, provient de l'usine de Maghnia. Il est le produit d'un lessivage acide d'un mélange d'argiles dénommées Dar El Hamra et Roussel. Les caractéristiques de ce matériau tamisé à 75 µm sont :

NORD - OUEST ALGERIEN



Echelle



- Composition chimique (% poids) :

SiO₂ (60,12) ; Al₂O₃ (16,15) ; Fe₂O₃ (1,44) ; Na₂O (0,51) ; K₂O (1,14) ; MgO (2,25) ; CaO (0,19) ; Ti (470 ppm) ; Mn (40 ppm) ; Cu (30 ppm).

Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ ≅ 6,3.

- Surface spécifique : elle est de 164,5 m²/g, déterminée par la méthode B.E.T. à un point (annexe).

- Capacité d'échange cationique : elle est de 62,3 méq/100 g (évaluée par la méthode classique Kjeldahl).

- Diffraction des RX : le spectre de diffraction des RX est celui caractéristique d'une montmorillonite. Il montre bien la présence de quartz (fig. 8 a)

- Évolution des réflexions (0.0.1) en Angstroems :

Argile sans traitement (15,22) ; Argile glycolée (16,72) ; Argile chauffée à 550°C (10,15). Pour ces essais, les cristaux sont orientés par sédimentation sur plaques de verre de manière à exalter les réflexions sur les plans perpendiculaires à l'axe C.

- Analyse thermique différentielle : Le spectre d'analyse A.T.D. présente :

- un pic intense endothermique à environ 190°C dû à la perte d'eau d'hydratation ;

- deux pics moyens endothermiques à 560°C et 690°C qui traduisent la perte d'eau structurale et enfin,

- un pic inversion endo-exothermique vers 870 - 940°C crée par un changement structural de l'argile (fig. 8 b).

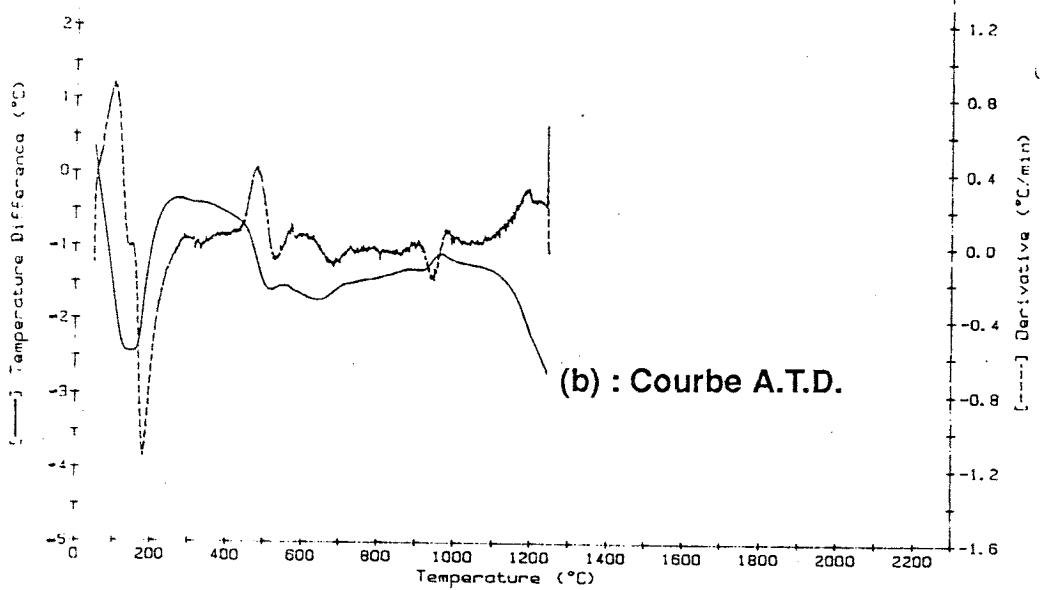
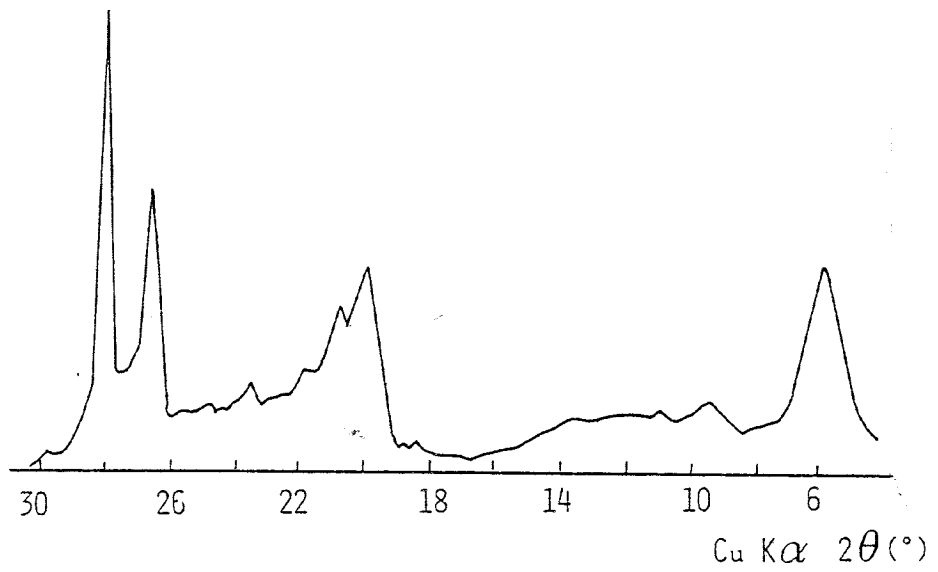
- Le spectre IR est représenté sur la figure 8 c.

Nous pouvons relever les bandes d'absorption caractéristiques d'une argile de type "montmorillonite" à savoir :

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	attribution
1630	O-H, H ₂ O
1100 - 1000	Si-O et Si-O-Si
920	Al-OH
840	(Mg,Al)-OH
530	Si-O-Al

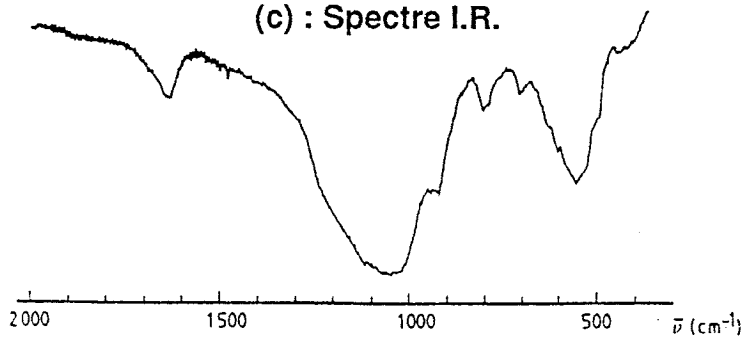
Fig. 8 : Argile de Magnhia

(a) : Spectre de diffraction des RX



(b) : Courbe A.T.D.

(c) : Spectre I.R.



III - 2 - 2 : LE KAOLIN DE DJEBEL DEBAGH

Il est en fait constitué essentiellement d'halloysite.

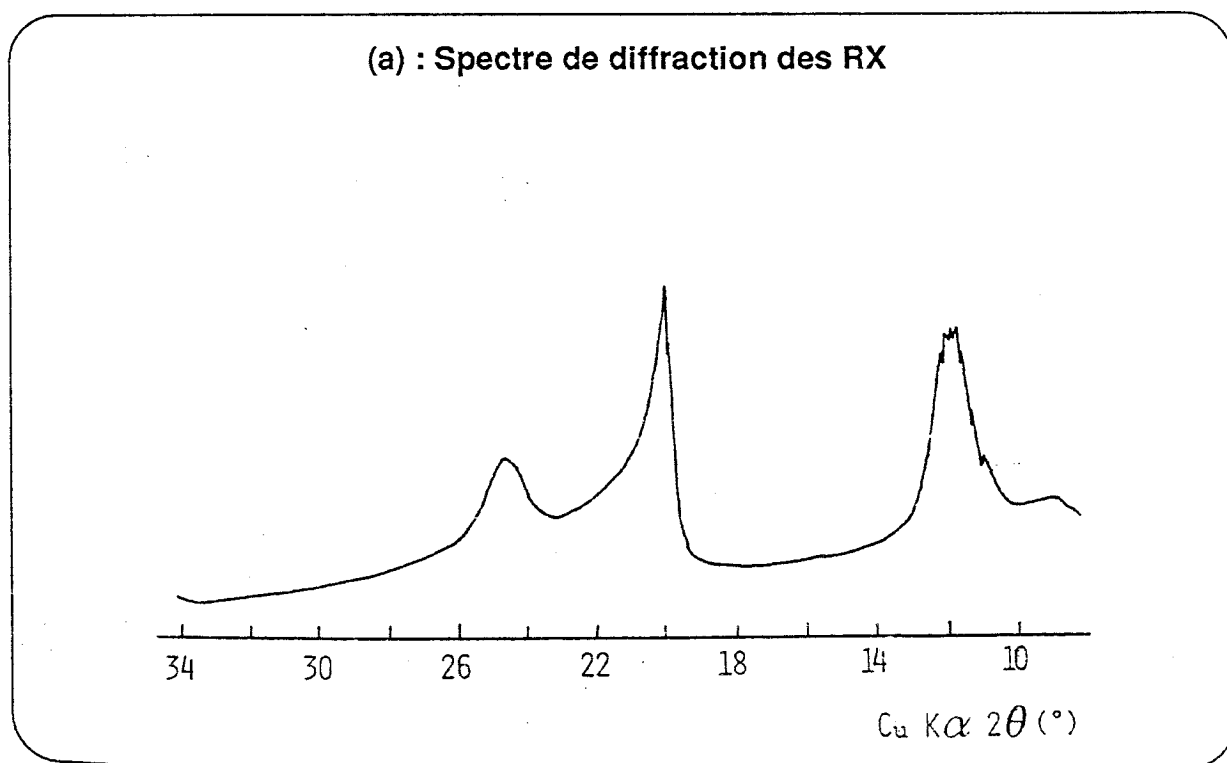
- sa composition chimique (% poids) est :

SiO₂ (42,62) ; Al₂O₃ (36,65) ; Na₂O (0,13) ; MgO (0,81) ; Fe₂O₃ (0,67) ; CaO (0,63) ; K₂O (0,09).

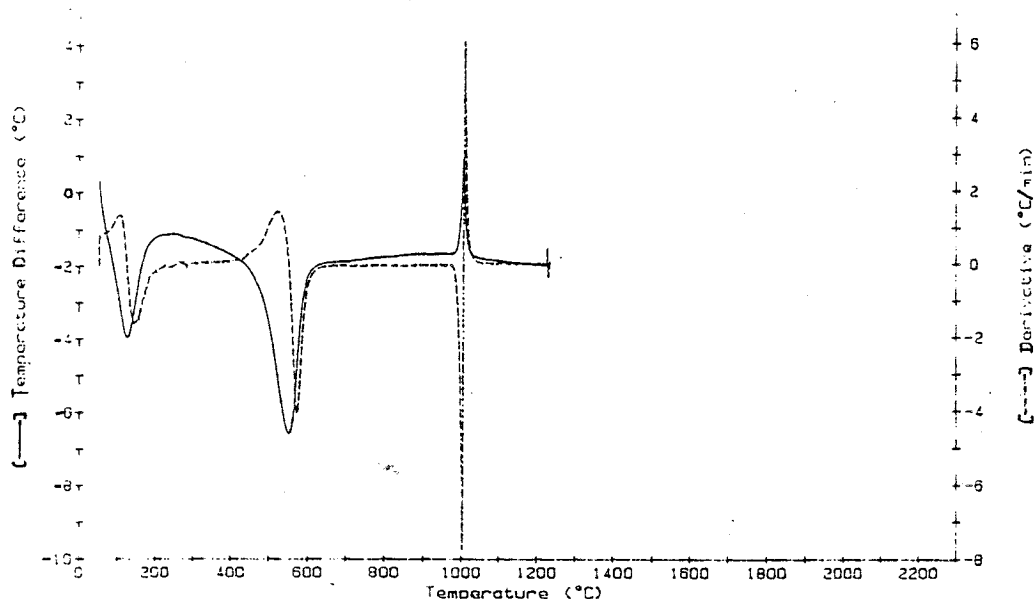
Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ ~ 1,97.

- Les figures 9 a et 9 b représentent respectivement les spectres de diffraction des rayons X et de l'analyse thermique différentielle de ce matériau qui n'est pas contaminé par du quartz. Le spectre d'analyse thermique différentielle montre le départ de l'eau adsorbée, par un pic intense à 100°C environ, caractéristique importante de l'halloysite. A 570°C, un pic endothermique traduit l'expulsion de l'eau constitutionnelle du réseau et enfin, près de 1 000°C, le pic exothermique est dû à la destruction du réseau argileux et à la transformation structurale du matériau.

Fig. 9 : le kaolin de "Djebel Debagh"



(b) : Courbe A.T.D.



III - 2 - 3 : LE MINERAL ARGILEUX DE TAMAZERT

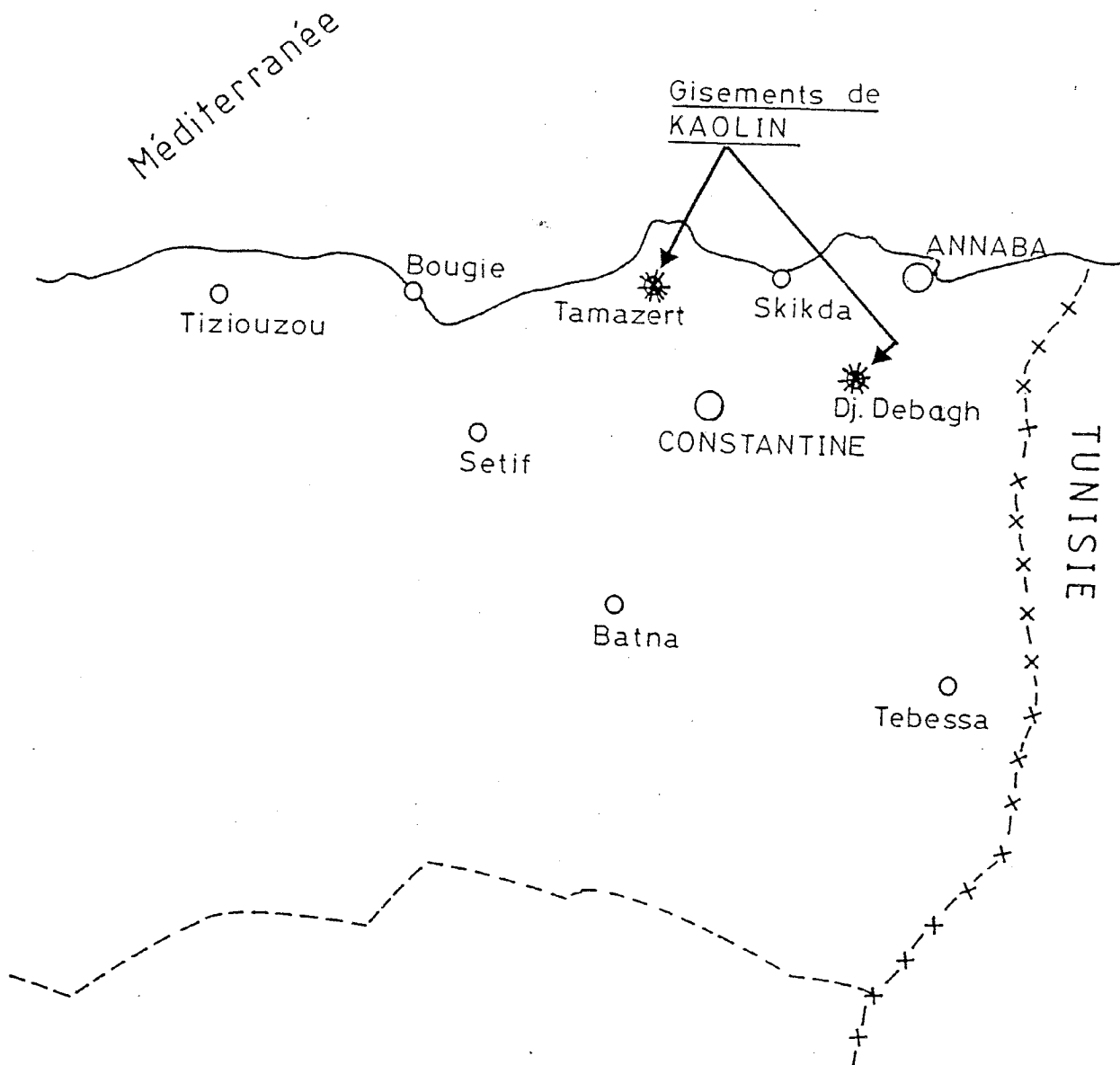
Le gisement est situé dans le douar M'chaït, à 10 kilomètres de la daïra d'El Milia. Le tout venant est constitué essentiellement de quartz (82,9 %), de mica-illite (11,5 %) et de kaolinite (5,5 %). L'analyse chimique donne :

SiO₂ (70,90) ; Al₂O₃ (17,43) ; Fe₂O₃ (1,19) ; CaO (0,42) ; MgO (0,45) ; Na₂O (0,14) ; K₂O (2,60) ; TiO₂ (0,42) .

Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ ~ 6,9.

Les figures 10 a et 10 b représentent respectivement les spectres de diffraction des rayons X et d'analyse thermique différentielle de ce matériau dont elles confirment la composition minéralogique. Le spectre d'analyse thermique différentielle présente : un très faible pic de déshydratation à une température inférieure à 200°C ; un second pic endothermique, beaucoup plus intense, dû à l'inversion $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz, à 573°C puis à 1000°C environ, un faible pic exothermique traduisant la destruction de la structure de la phase argileuse et sa transformation cristalline.

NORD - EST ALGERIEN



Echelle

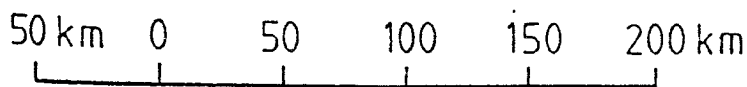
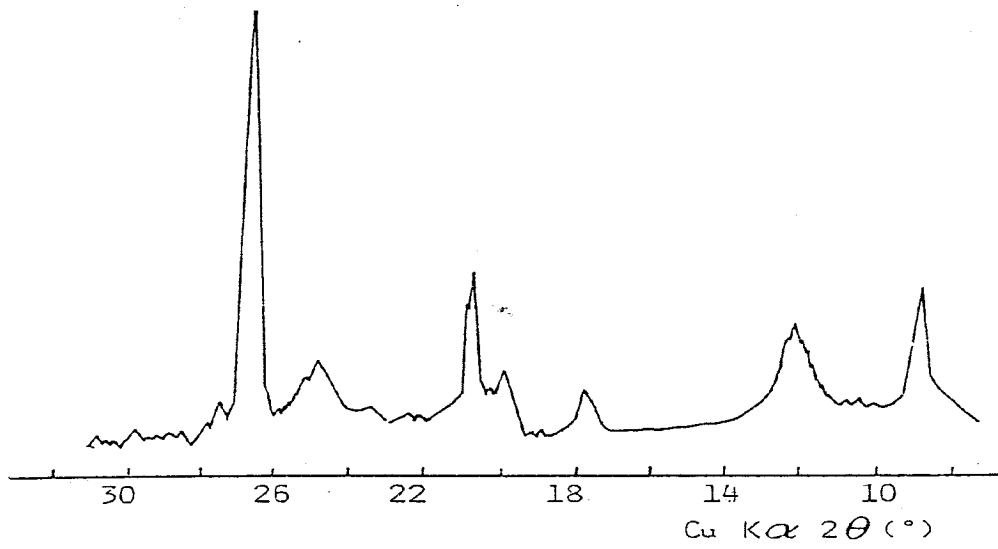
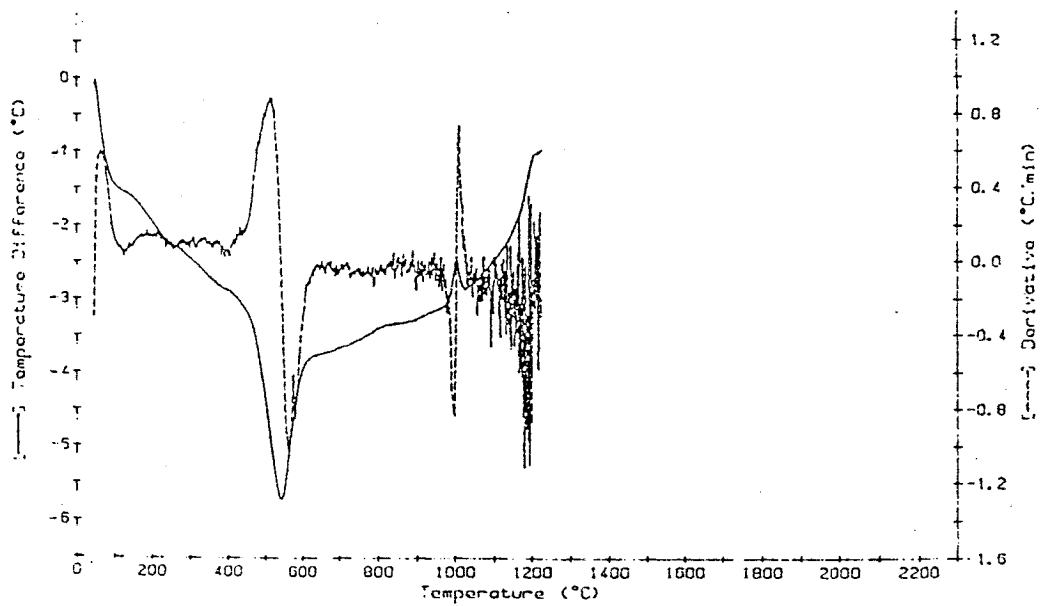


Fig. 10 : l'argile de Tamazert

(a) : Spectre de diffraction des RX



(b) : courbe A.T.D.



III - 3 : INTERACTIONS "ARGILE-SEL" EN PHASE SOLIDE ET À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE

III - 3 - 1 : GÉNÉRALITÉS

Heller Kallaï (1975) a montré que le cours de la déshydroxylation des phyllosilicates est modifié lorsque le chauffage de ces derniers a lieu en présence d'un halogénure alcalin. Le comportement des argiles de type "kaolin" est fondamentalement différent de celui des argiles de type "smectite".

Les réactions avec la kaolinite commencent toujours par une déshydroxylation de l'argile entre 480 et 590°C mais elle est suivie d'une migration des ions alcalins au sein de l'argile sans formation préalable de métakaolinite comme intermédiaire.

Contrairement à ces argiles, le chauffage des phyllosilicates de type 2/1 (smectites) en présence d'halogénures alcalins a pour première conséquence la migration des cations alcalins et leur incorporation dans la structure argileuse. La neutralité électrique est compensée par un départ équivalent de protons des groupes hydroxyles. Les ions alcalins peuvent entrer en excès par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile.

Ce phénomène perturbe la balance des charges locales, rendant ainsi la structure instable et provoquant son effondrement. Le chauffage des smectites en présence de sels en phase solide est donc un moyen efficace pour détruire le réseau argileux réfractaire de ce type de matériau. La vitesse des réactions ainsi que la nature des produits formés, dépendent de la solubilité des sels, de leur concentration, de la durée et de la température de la calcination.

III - 3 - 2 : CALCINATION DE MÉLANGES "ARGILE-SEL"

Nous avons longuement étudié le comportement de l'échantillon de bentonite de Maghnia (cité au chapitre III - 2 - 1), que nous avons calciné en présence d'un grand nombre de sels. Nous avons utilisé les composés suivants :

NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaAlO₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃ et CaCO₃ que nous avons mélangés avec l'argile dans des proportions et à des températures variables. Dans certains essais, nous avons même fait un mélange de deux sels. Nous ne citerons ici que les essais réalisés à 550 et 800°C.

III - 3 - 2 - 1 : Calcinations à 550°C

A cette température et avec un pourcentage en poids de sel allant de 10 à 20 %, seul le carbonate de sodium affecte la structure de l'argile. Les intensités des raies de diffraction d'indices (0,0,1) et (02,11) diminuent. Cette dernière raie est généralement la plus difficile à faire disparaître.

Les sels comme NaCl, KCl, Na₂SO₄ ou CaCO₃ n'ont aucune influence ; par contre, le carbonate de potassium semble agir différemment, déplaçant la raie d'indices (0,0,1) vers les grands angles (formation d'illite).

La réaction en présence de carbonate est certainement favorisée à cause du dégagement d'un produit volatil, en l'occurrence le gaz carbonique qui crée également un effet de mélange.

La réaction avec un carbonate de métal alcalinoterreux (CaCO₃ par exemple), est moins sensible. Elle est améliorée par une addition d'un halogénure alcalin (NaCl par exemple).

Lorsqu'on augmente la concentration en sel ou la durée de la calcination, on voit alors apparaître des phases comme la carnégieite ou la kalsilite.

L'argile de Tamazert n'est pas influencée par la présence de carbonate de sodium. Elle est, rappelons-le, constituée essentiellement de quartz et de mica-illite.

Par contre, le kaolin du Djebel Debagh réagit de la même façon que la bentonite de Maghnia.

III - 3 - 2 - 2 : Calcinations à 800°C

L'étude précédente nous a montré que la structure de la bentonite est détruite à 550°C en présence de carbonate de sodium alors que l'on sait qu'en absence de sel, même à 800°C, cette argile garde ses propriétés cristallographiques.

Nous avons donc cherché à connaître les résultats des interactions à des températures plus élevées. Nous ne rapporterons ici que ceux obtenus à 800°C sur l'argile bentonitique traitée par différents sels utilisés séparément ou mélangés.

Le tableau 3 résume la nature des phases contenues dans les produits de la calcination de l'argile, pendant deux heures à 800 °C , en présence de sels ajoutés dans des proportions variables.

Tableau 3

N°	Sel (s)	% poids	nature des phases
1	NaCl	20 à 50	néphéline* + quartz
2	NaAlO ₂	11 à 50	néphéline + quartz
3	Na ₂ SO ₄	66	Ultramarine * + quartz
4	Na ₂ CO ₃	11 à 20	Néphéline + quartz
5	Na ₂ CO ₃	50 à 60	silicate +aluminosilicate* de sodium
6	Na ₂ CO ₃ - γ Al ₂ O ₃	60 - 8,6	Silicate de sodium + 3 NaAlSiO ₄ , Na ₂ CO ₃
7	Na ₂ CO ₃ - γ Al ₂ O ₃	60 - 32,5	silicate + aluminosilicate de sodium
8	Na ₂ CO ₃ - γ Al ₂ O ₃	50 - 8,6	silicate + aluminosilicate de sodium
9	Na ₂ CO ₃ - γ Al ₂ O ₃	50 - 32,5	silicate de sodium + néphéline
10	Na ₂ CO ₃ - NaCl	50 - 33	silicate + aluminosilicate de sodium + sodalite*
11	Na ₂ CO ₃ - AlCl ₃ , 6H ₂ O	50 - 33	sodalite
12	CaCO ₃ - NaCl - Na ₂ CO ₃	33 - 20 - 33	aluminosilicate de sodium + sodalite + quartz
13	Na ₂ CO ₃ - Na ₂ C ₂ O ₄	50 - 33	sodalite + silicate + aluminosilicate de sodium

* néphéline : Na₈ [(AlO₂)₈ (SiO₂)₈]

ultramarine : Na₈ [(AlO₂)₆ (SiO₂)₆] S₄

sodalite : Na₈ [(AlO₂)₆ (SiO₂)₆] Cl₂

Aluminosilicate : Na₄ Al₂ Si₂ O₉ ou Na₆ Al₄ Si₄ O₁₇ (voir chap. III - 4 - 2 - 1)

Commentaires

- Le pourcentage en poids mentionné dans le tableau 3 est donné par rapport au poids d'argile engagée.

- Nous remarquerons que dans tous les essais n'utilisant pas de carbonate de sodium, nous retrouvons le quartz, impureté du matériau argileux de départ.

- Les essais les plus intéressants pour nous sont ceux conduisant à du silicate de sodium qui est l'un des produits de base pour la synthèse de zéolithes.

- Dans les essais N° 4, 6 et 7, le silicate de sodium est accompagné d'un aluminosilicate qui, nous le verrons plus loin, se prête bien à la transformation en zéolithe. Les produits de ces essais ne sont pas contaminés par du quartz ; au contraire, ce dernier semble participer à la formation du silicate de sodium, ce qui, économiquement, est fort intéressant.

Pour la suite de nos expériences, nous avons donc choisi d'utiliser le carbonate de sodium pour détruire le réseau montmorillonitique de notre échantillon ainsi que le quartz qui contamine ce dernier.

Signalons que l'hydrogénocarbonate de sodium donne des résultats équivalents mais il doit être utilisé en proportions plus élevées.

III- 4 : PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES

III - 4 - 1 : INTRODUCTION

Très peu de travaux ont été rapportés dans la littérature concernant la synthèse de zéolithes à partir d'argiles calcinées en présence de sels. Nous pouvons toutefois citer les travaux de Daviditz (1976) qui a utilisé une smectite ayant subi une fusion au chlorure de sodium à 850°C. Dans tous les exemples qu'il a donnés, le pourcentage de cristallinité des zéolithes ne dépasse jamais 40 %. Le reste de la masse étant de la phase amorphe. Les produits de synthèse contiennent généralement des impuretés cristallines comme la zéolithe P par exemple.

Après de multiples essais préliminaires, la méthode que nous avons retenue comporte deux étapes :

- la décomposition thermique du matériau argileux par du carbonate de sodium en phase solide.

- la synthèse de zéolithes avec le produit de cette décomposition comme matière première.

III - 4 - 2 : DÉCOMPOSITION THERMIQUE EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

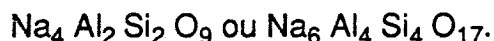
III - 4 - 2 - 1 : Influence de la concentration en carbonate de sodium

Sur la figure 11 (a), nous donnons les spectres de diffraction des RX de différents mélanges argile - carbonate, homogénéisés à la main dans un mortier en agate et calcinés à 800°C pendant deux heures. On constate que le réseau argileux ne disparaît qu'au dessus d'une certaine concentration en carbonate de sodium (aux environs de 50 % en poids par rapport à l'argile engagée). Il en est de même pour le quartz. Le produit de la calcination est une poudre blanche, facile à disperser et donnant un spectre de diffraction des RX dans lequel nous retrouvons les raies du silicate de sodium plus une raie supplémentaire correspondant à une réflexion à $d = 4,21 \text{ \AA}$ (Cu K_{α}) (fig. 12 a).

Afin de caractériser la phase formée avec le silicate de sodium et qui contient certainement de l'aluminium provenant de l'argile, nous avons comparé ce spectre à celui obtenu à partir d'une argile contenant moins d'aluminium. Cette dernière a été préparée en faisant un lessivage acide de l'argile de Maghnia. Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de l'argile passe alors de 6,3 à 12.

La calcination de l'argile de rapport 12 en présence de carbonate de sodium et dans les mêmes conditions que précédemment fournit un produit dont le spectre est représenté sur la figure 12 (b). Si nous comparons les deux spectres de la figure 12, nous pouvons constater la diminution de l'intensité de deux raies : l'une à $2\theta \sim 21,1^\circ$ ($d = 4,21 \text{ \AA}$) et l'autre à $2\theta \sim 34,74^\circ$ ($d = 2,58 \text{ \AA}$). La raie à $2\theta = 34,74^\circ$ était superposée à celle du silicate de sodium.

La phase formée parallèlement au silicate de sodium présente donc un spectre de diffraction des RX composé de deux raies principales aux angles $2\theta = 21,1^\circ$ et $34,74^\circ$. Ce spectre est caractéristique d'aluminosilicates de type :

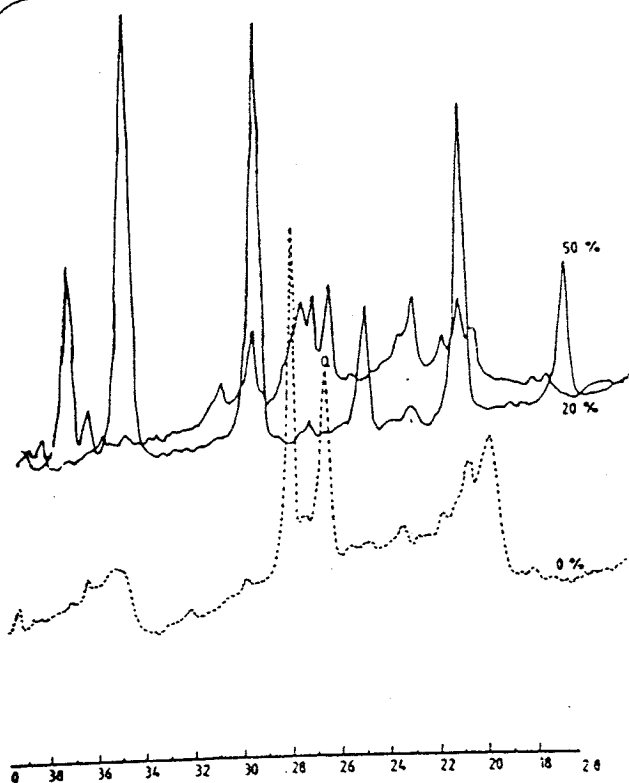


L'absence des raies du quartz sur les diagrammes des produits de la calcination est une preuve de sa participation à la formation de silicate et d'aluminosilicate de sodium.

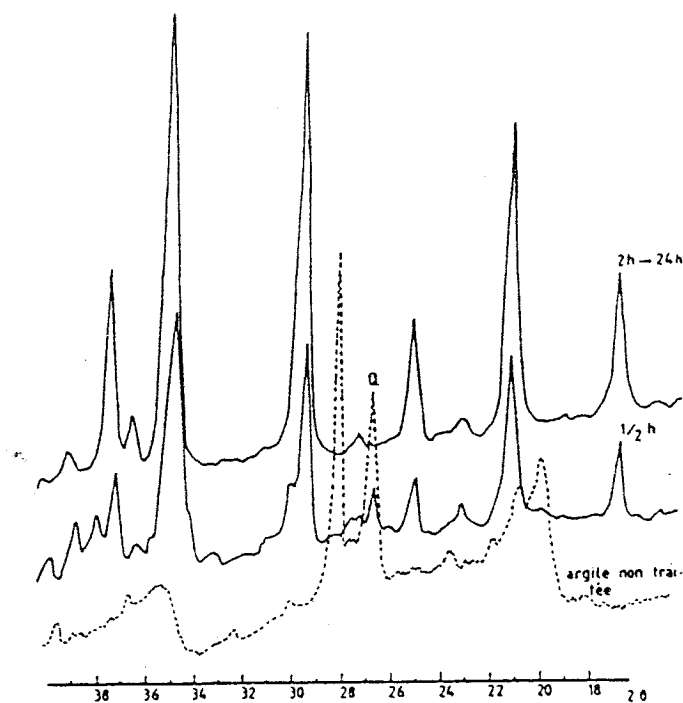
III - 4 - 2 - 2 : Influence de la durée de la calcination

La figure 11 (b) montre qu'une demi-heure de calcination est insuffisante pour éliminer totalement le quartz. Le taux de silicate de sodium formé est également faible. Par contre, à partir de deux heures de calcination, l'intensité des raies évolue peu.

Fig. 11



(a)



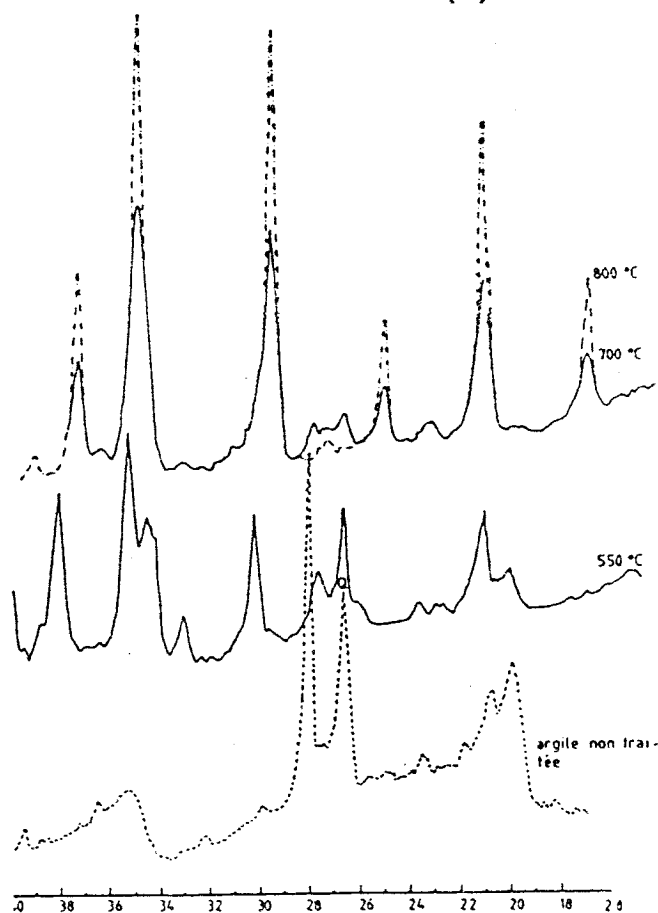
(b)

Diffractogrammes RX montrant l'évolution de la cristallinité des produits calcinés :

a) en fonction du pourcentage massique de carbonate mélangé à l'argile de départ (calcination deux heures à 800°C).

b) en fonction du temps de calcination à 800°C (avec 50 % de carbonate de sodium).

c) en fonction de la température de calcination : (pendant deux heures et avec 50 % de carbonate de sodium).



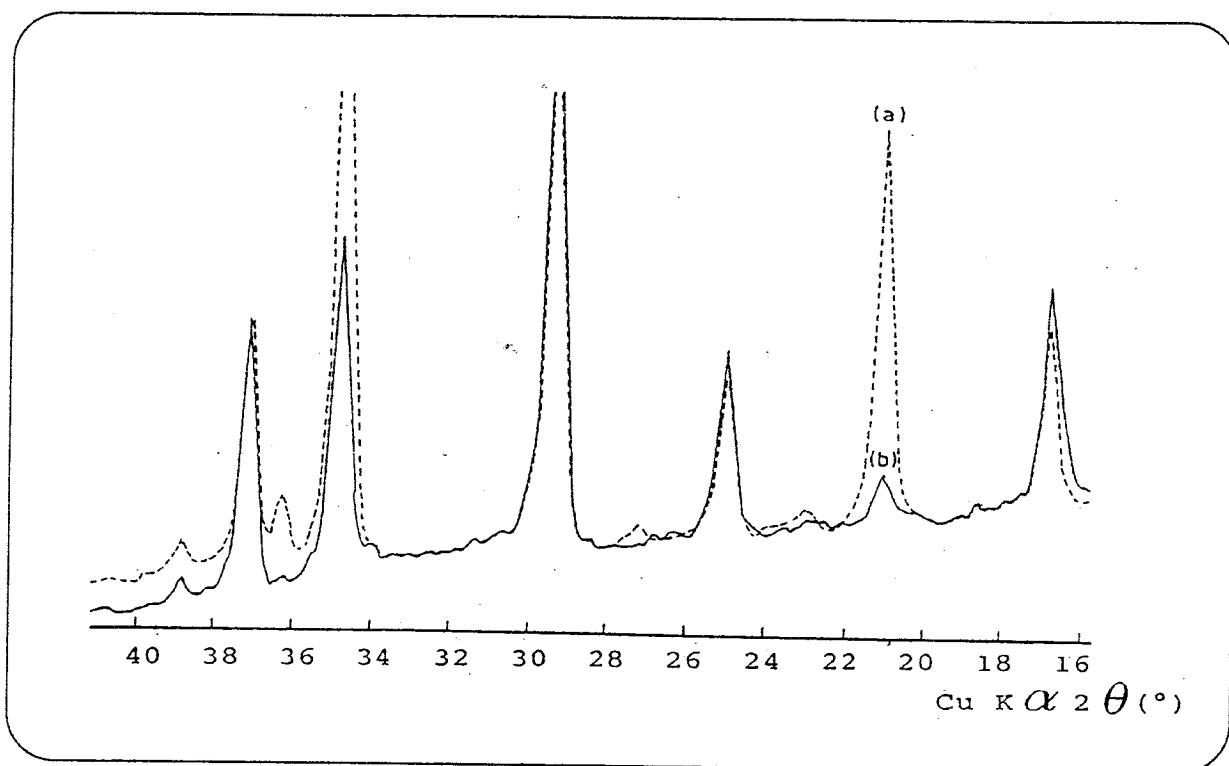
(c)

Fig. 12

Spectres de diffraction des RX des produits de la calcination en présence de carbonate :

a) (---) de l'argile de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,3$.

b) (—) de l'argile de rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,0$.



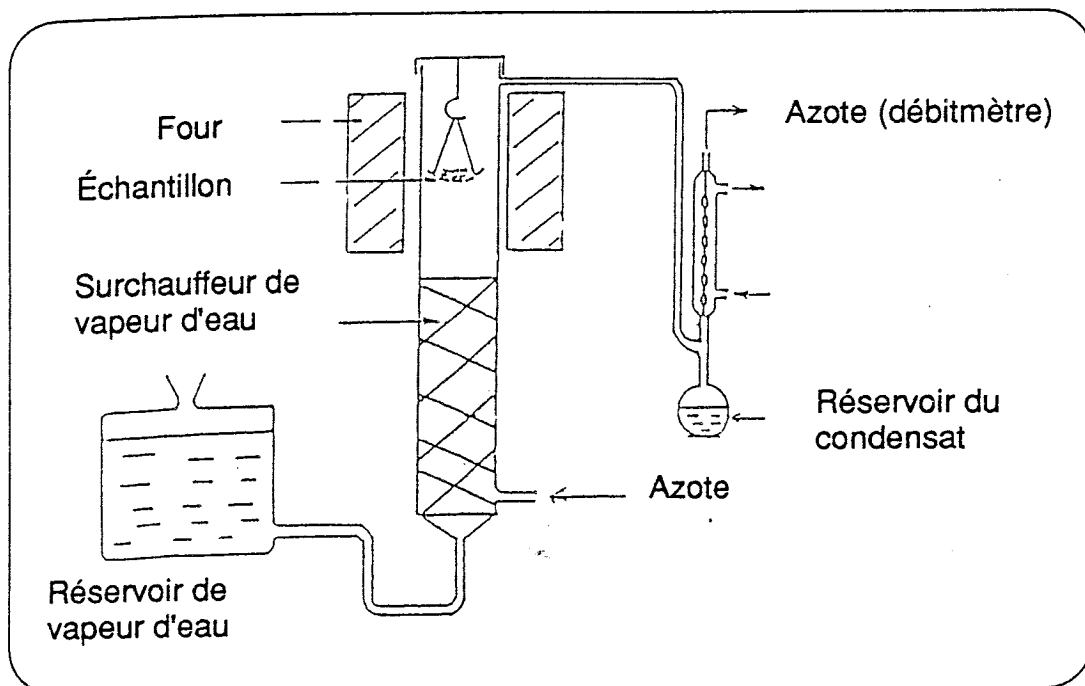
III - 4 - 2 - 3 : Influence de la température de calcination

La température de calcination constitue un paramètre important. Ainsi, nous constatons sur la figure 11 c que le silicate de sodium ne se forme qu'au dessus de 700°C. A partir de 850°C, le produit est pris en masse dans le creuset par suite de la fusion du carbonate et en plus il conduit à la formation de nombreuses impuretés cristallines dans les zéolithes synthétisées.

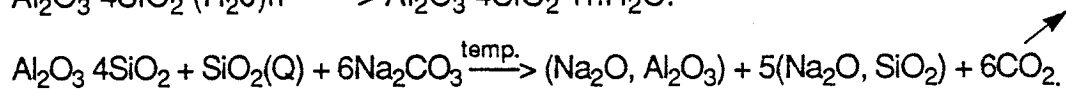
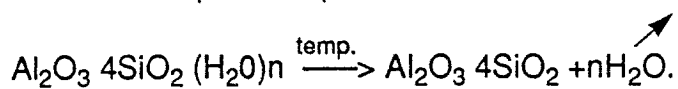
III - 4 - 2 - 4 : Influence de la vapeur d'eau

La réaction de décomposition de l'argile en présence de sel est favorisée par une meilleure dissolution de ce dernier. Nous avons donc pensé qu'un apport extérieur de vapeur d'eau catalyserait la réaction. C'est ainsi que nous avons réalisé quelques essais sur le montage représenté par la figure 13. Le mélange argile-sel est calciné dans un four en présence d'un courant de vapeur d'eau entraînée par un flux d'azote gazeux.

Fig. 13 : Montage pour la calcination en présence de vapeur d'eau.



Le produit de la calcination est un mélange de silicate et d'aluminate de sodium. La réaction qui a lieu peut être schématisée de la façon suivante :



La synthèse de zéolithes à partir du produit de cette calcination conduit à des pourcentages de cristallinité très élevés. Cependant, l'utilisation d'un tel montage à l'échelle industrielle serait très coûteuse. Le dispositif nécessite un générateur de vapeur d'eau et un courant d'azote.

III - 4 - 3 : SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES

Le produit de la décomposition du matériau argileux est mis en contact avec une solution basique adéquate. Le mélange est ensuite homogénéisé à température ambiante. La cristallisation en zéolithe a lieu dans des flacons en polypropylène pour les synthèses réalisées à 85 - 100°C et dans des autoclaves munis de chemises en téflon pour les températures supérieures à 100°C. Le rapport silice sur alumine est ajusté par addition d'une source supplémentaire d'alumine ou de silice.

Grâce à notre procédé d'attaque de l'argile, nous pouvons utiliser de l'alumine γ comme complément d'aluminium. En effet, bien que cette dernière soit peu soluble et ne peut donc être ajoutée telle quelle dans le mélange réactionnel, son adjonction en phase solide dans le mélange à calciner permet sa transformation en aluminosilicate plus réactif (essais N° 6 et 7, tableau 3).

CHAPITRE IV :

PHASES ZÉOLITHIQUES SYNTHÉTISÉES EN MILIEU RICHE EN ALUMINIUM

IV - 1 : REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS SOUS FORME DE DIAGRAMMES TERNAIRES

La nature des phases synthétisées est représentée en fonction de la composition des mélanges réactionnels exprimés en pourcentages molaires dans des diagrammes ternaires : Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 (figure 14). Les zéolithes obtenues sont de type A ou X.

Nous comparons les résultats des synthèses obtenues à partir d'argile non calcinée, d'argile calcinée seule à 800°C et d'argile calcinée à 800°C en présence de 50 % de carbonate de sodium.

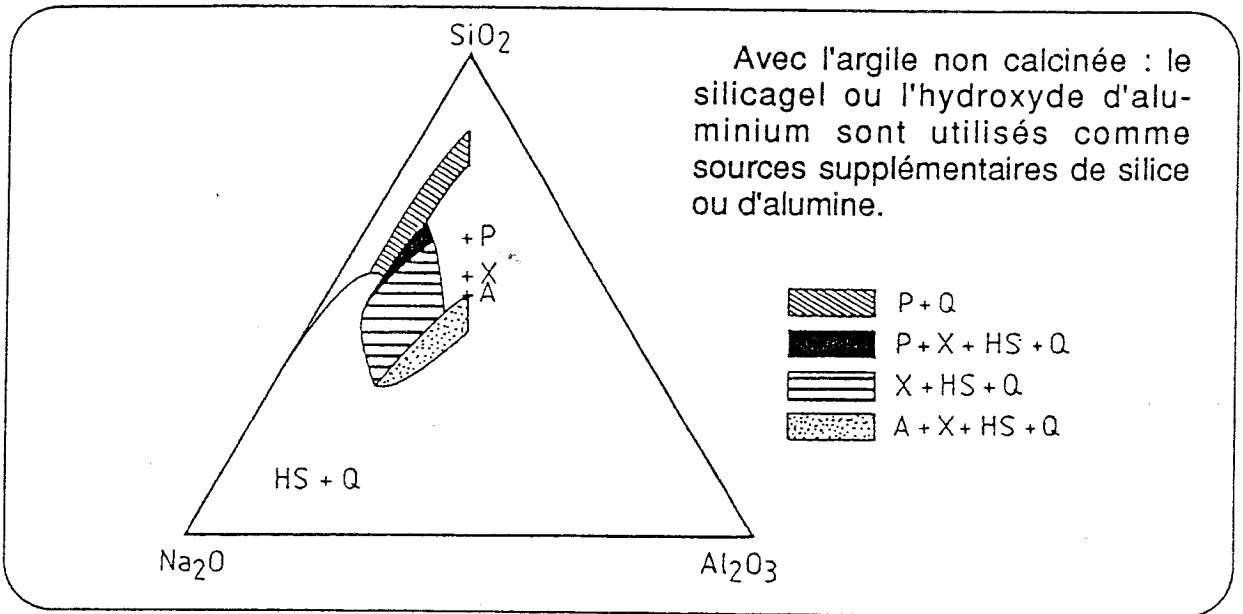
Nous pouvons remarquer que lorsque l'argile n'est pas traitée du tout (fig. 14 a et b), les produits de synthèse sont essentiellement constitués de feldspathoïde de type hydroxysodalite et de quartz ; le pourcentage en zéolithe restant faible.

La calcination de l'argile permet de diminuer la quantité d'hydroxysodalite au profit de celle de zéolithes (fig. 14 c), mais le quartz contamine encore les produits de synthèse.

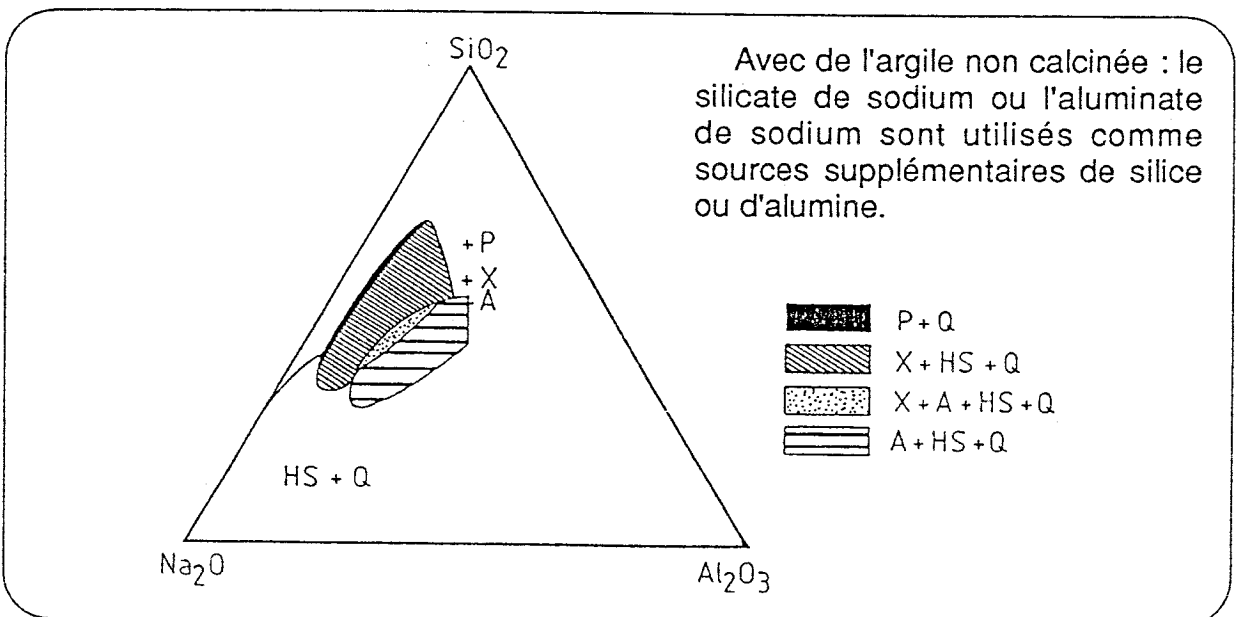
L'influence du carbonate de sodium dans la phase de décomposition thermique de l'argile apparaît clairement dans le diagramme de la figure 14 d. Les domaines de formation des zéolithes sont bien séparés et le quartz a complètement disparu dans les produits synthétisés. Les impuretés cristallines de type hydroxysodalite n'apparaissant alors que dans les domaines très riches en base.

Figures 14 : Diagrammes représentant la composition des mélanges réactionnels pour la synthèse des zéolithes. Projection des systèmes Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O à 100°C . (le contenu en H_2O est de 90 - 98 % molaire).

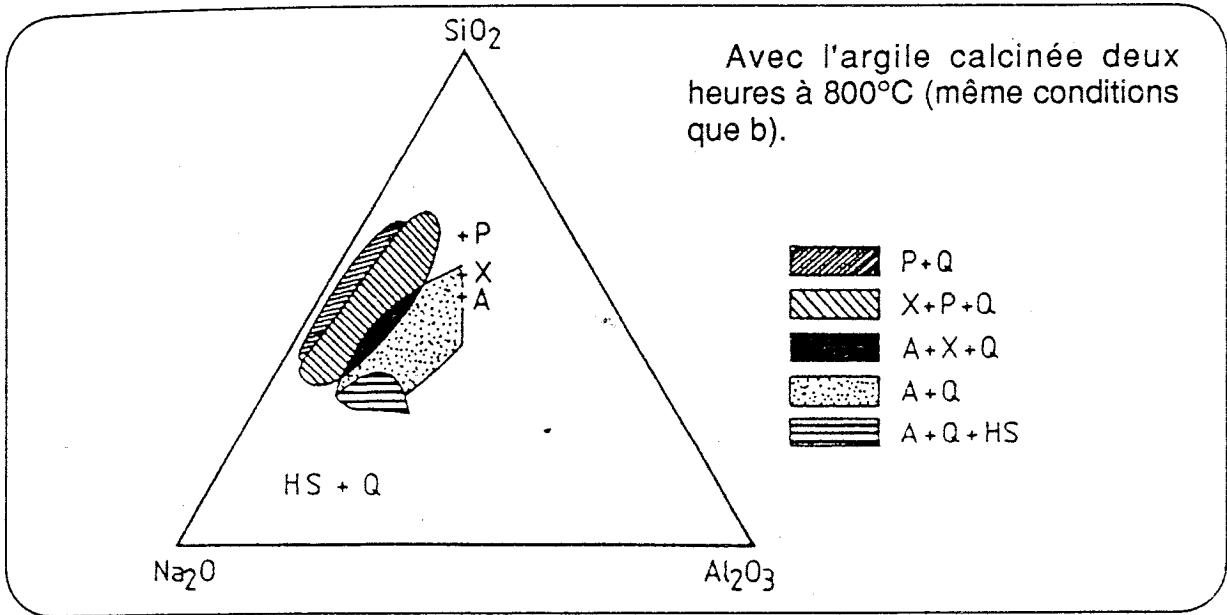
14 (a)



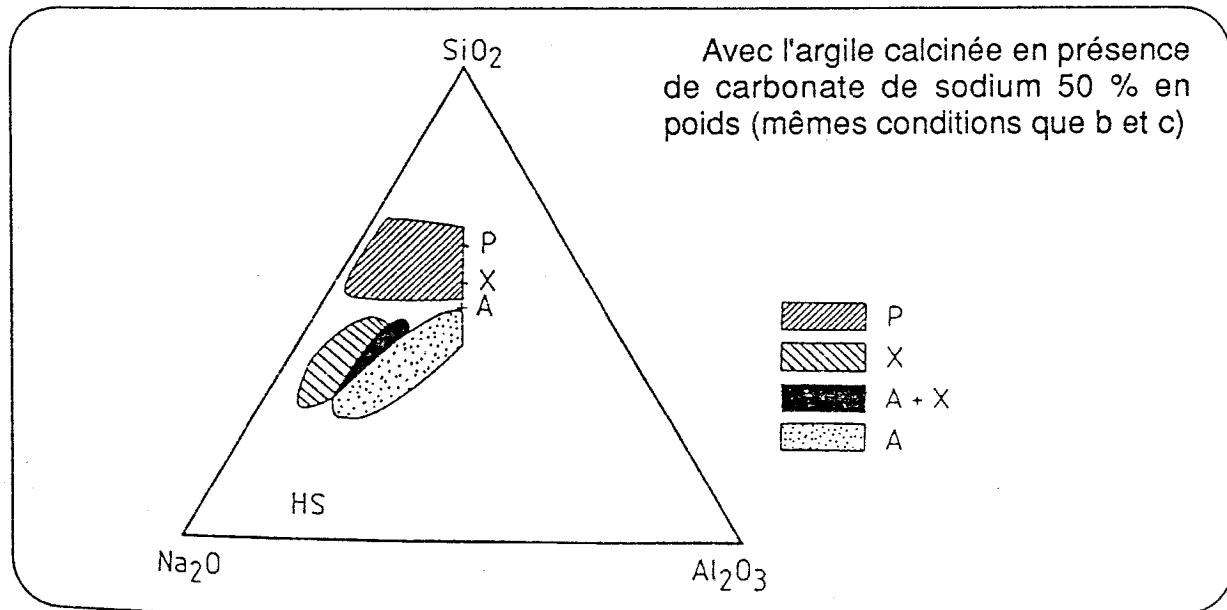
14 (b)



14 (c)



14 (d)



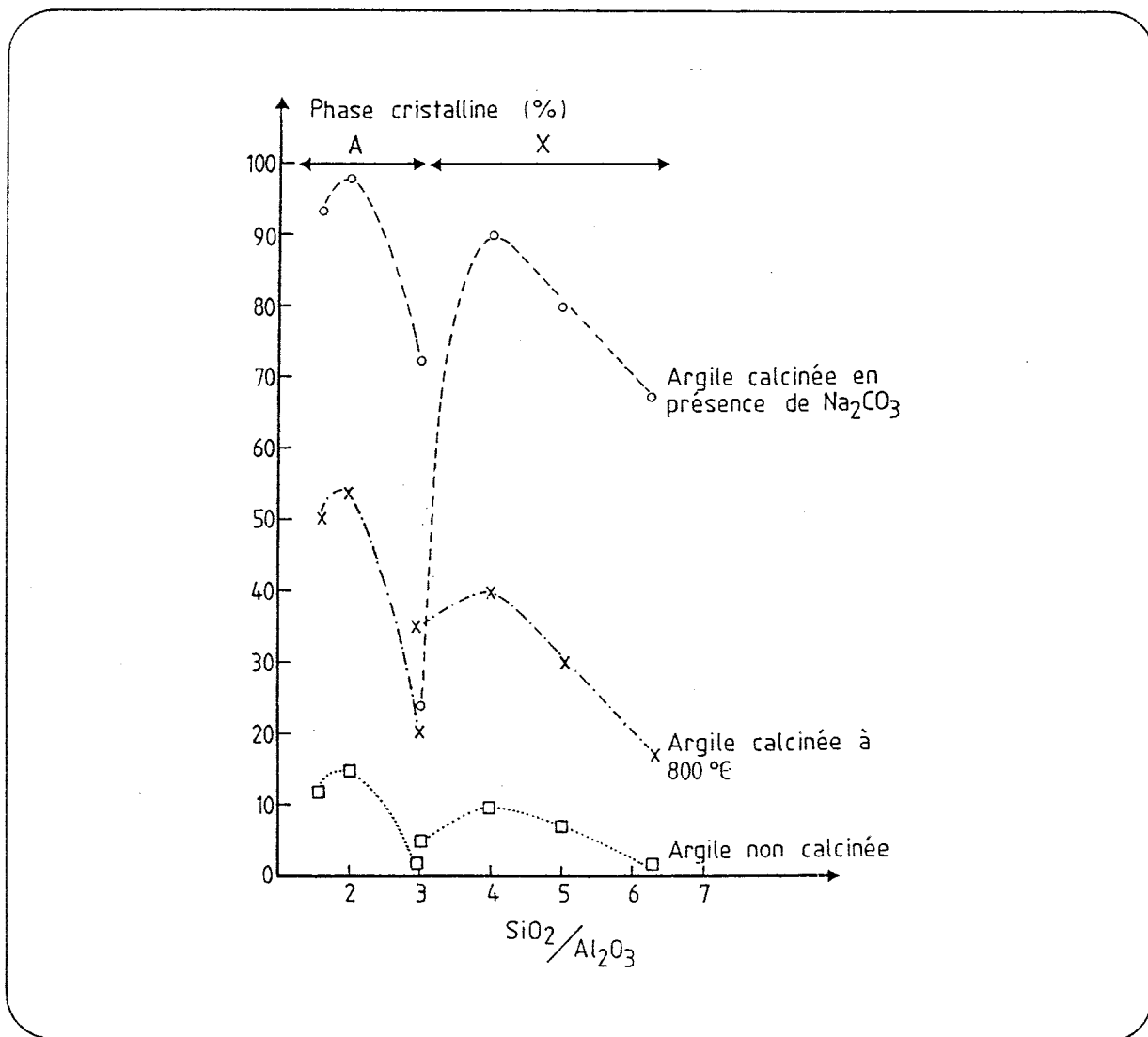
IV - 2 : ÉTUDE DES PHASES CRISTALLISÉES

IV - 2 - 1 : POURCENTAGE DE CRISTALLINITÉ

L'influence du traitement du matériau initial sur la cristallinité des produits apparaît clairement sur la figure 15. Les essais représentés ont été réalisés avec des rapports molaires du mélange réactionnel suivants :

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{variable}$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,6$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ à température de cristallisation de 95°C , sans agitation, pendant 20 heures.

Fig.15 : Effet du traitement de l'argile et de la composition du mélange réactionnel sur la nature et la cristallinité des produits synthétisés.



Nous pouvons remarquer que pour les rapports silice sur alumine inférieurs à 3, nous synthétisons exclusivement de la zéolithe de type A, alors que pour les valeurs de ce rapport supérieures à 3, nous formons de la zéolithe de type X. Les synthèses réalisées avec le rapport molaire égal à 3 donnent un mélange des deux zéolithes avec une prédominance de la zéolithe A dans le cas de la synthèse à partir d'argile traitée au carbonate.

D'un point de vue quantitatif, nous pouvons constater que lorsque l'argile n'est pas traitée du tout, les pourcentages de cristallinité en zéolithe sont inférieurs à 15 %. la calcination de l'argile permet d'améliorer ces résultats mais les valeurs restent inférieures à 55 %.

Par contre, l'utilisation d'argile calcinée en présence de carbonate permet d'obtenir des résultats très satisfaisants. Le maximum de pureté est obtenu pour le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 2 pour la zéolithe A et à 4 pour celle de type X.

IV - 2 - 2 : ANALYSE CHIMIQUE

IV - 2 - 2 - 1 : Les zéolithes de type A

Le tableau 4 donne la composition chimique des zéolithes synthétisées en fonction des conditions de synthèse. Dans ces essais, le rapport silice sur alumine a été ajusté par addition d'aluminate de sodium dans le milieu réactionnel.

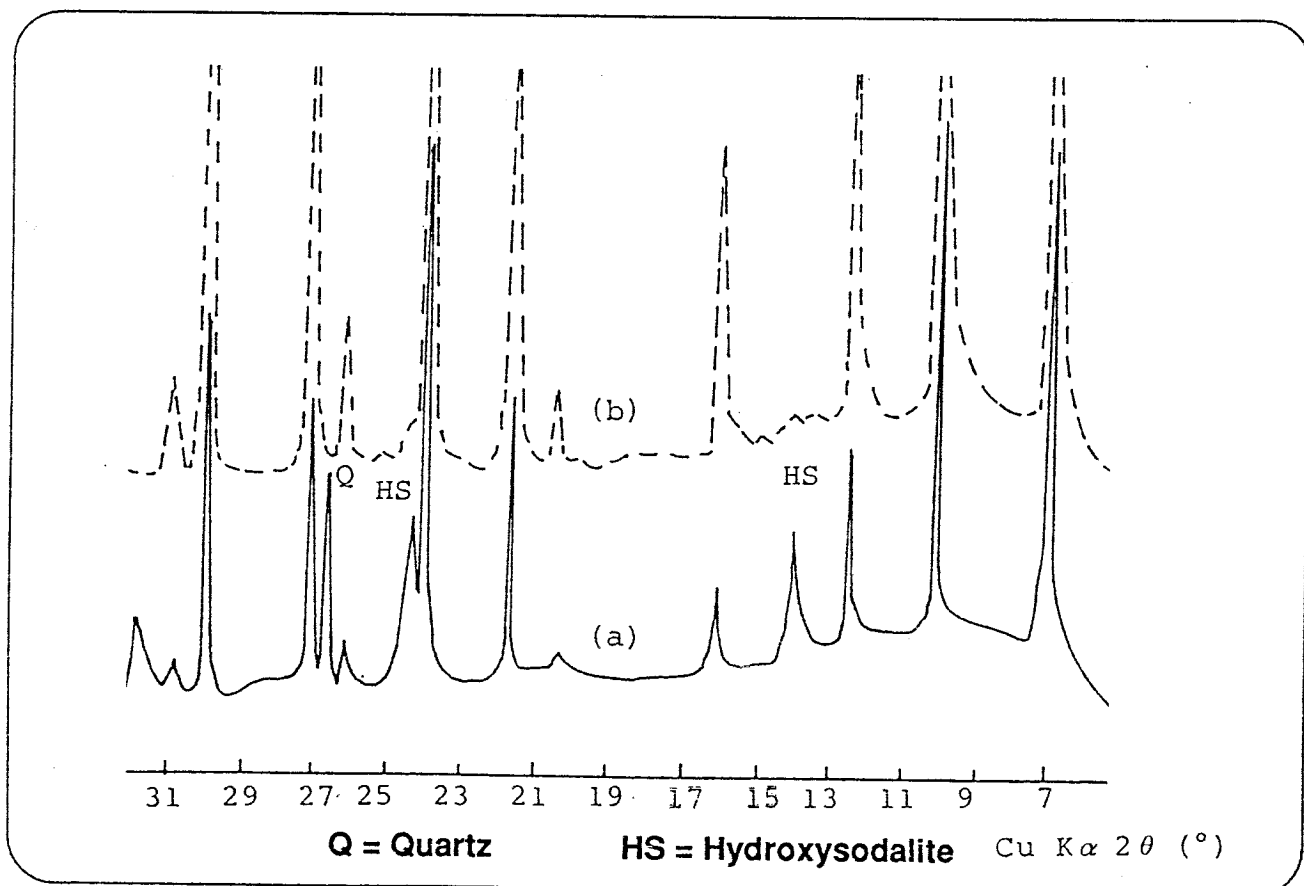
Nous constatons que dans les produits obtenus à partir d'argile non traitée avec du carbonate, le rapport silice sur alumine est élevé. Cela est dû à la présence de quartz non attaqué, visible dans les spectres de diffraction des rayons X (fig. 16). La ligne de base de ces spectres permet également de conclure à la présence de phase amorphe.

Il est cependant difficile de comparer ainsi les taux de phases amorphes des différents échantillons. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré utiliser une méthode mise au point par Smith (1971) et basée sur l'étude de la cinétique de destruction des composés alumineux par le chlorhydrate d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$). Plus l'aluminium se trouve engagé sous une forme bien cristallisée, plus la cinétique de destruction de la structure est lente. Ainsi, un résidu d'aluminium sous forme amorphe est très facilement détruit.

Tableau 4 : Composition chimique des zéolithes de type A synthétisées

N°	Réactifs	Conditions de synthèse		Composition de la phase synthétisée	
		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
1	argile non traitée	1,6	2,2	2,46	0,900
2	argile calcinée	//	//	2,58	0,900
3	(argile + carbonate) calcinés	//	//	1,86	0,990
4	argile non traitée	2,0	2,8	2,56	0,840
5	argile calcinée	//	//	2,66	0,850
6	(argile + carbonate) calcinés	//	//	1,95	0,999
A _c	zéolithe commerciale (à partir de produits purs)	-	-	1,90	0,999

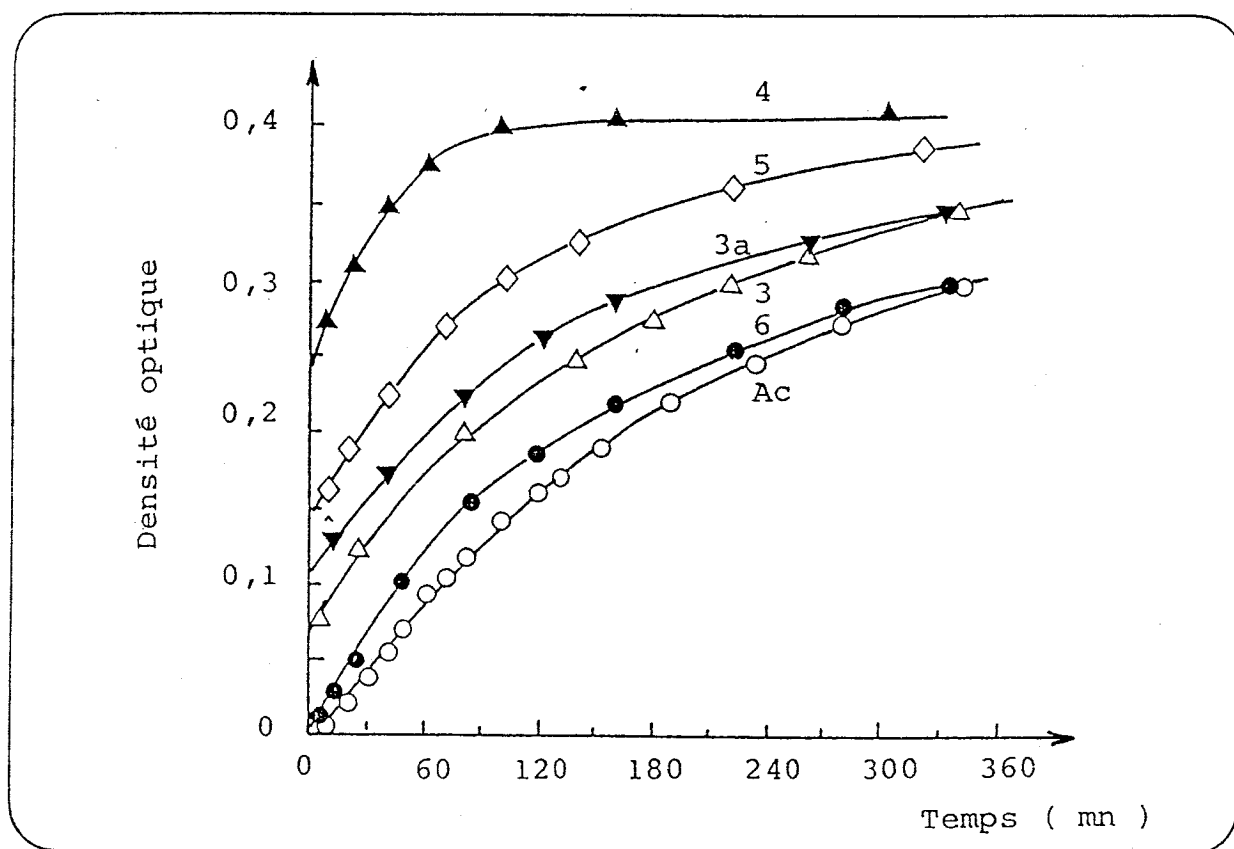
Fig. 16 : Spectres de diffraction des RX. a) Échantillon N° 5 } Tableau 4
b) Échantillon N° 6



La mise en évidence de l'aluminium dissous sous forme ionique simple, s'effectue en suivant, par colorimétrie, à 370 nm, la cinétique de formation d'un complexe avec la ferron-orthophénanthroline (coloration jaune). Plus l'absorption lumineuse et donc la densité optique augmente rapidement pendant les premières minutes de la réaction, plus la complexation est rapide et par conséquent, plus la quantité d'aluminium monomérique est élevée.

La figure 17 reproduit les cinétiques de complexation pour les synthèses reportées dans le tableau 4. Les résultats sont comparés à celui obtenu pour la zéolithe commerciale Ac. Les courbes montrent clairement la diminution du taux de phase amorphe alumineuse dans les produits synthétisés à partir d'argile traitée au carbonate (ordonnée à l'origine plus faible).

Fig. 17 : Cinétique de complexation de l'aluminium des zéolithes synthétisées



La courbe 3 a de la figure 17 représente une synthèse réalisée dans les mêmes conditions que l'essai N° 3 du tableau 4, mais en changeant la source d'aluminium supplémentaire. Au lieu d'ajouter de l'aluminate de sodium dans le milieu réactionnel, nous avons essayé des produits moins solubles tels que l'alumine γ ou l'hydroxyde d'aluminium. Le tableau 5 résume les conditions des synthèses N° 3 a, 3 b et 3c dont les résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'essai N° 3.

Tableau 5 : Phases synthétisées en fonction de la nature de la source d'aluminium

N°	Réactifs	Phases synthétisées
3	(Argile + carbonate) calcinés + NaAlO ₂ en solution	zéolithe A + amorphe
3 a	(Argile + carbonate + γ Al ₂ O ₃) calcinés	zéolithe A + amorphe
3 b	(Argile + carbonate) calcinés + γ Al ₂ O ₃ en solution	HS
3 c	(Argile + carbonate) calcinés + Al(OH) ₃ en solution	HS

Les résultats des essais N° 3 b et 3 c s'expliquent par la mauvaise solubilité des réactifs alumineux rajoutés.

Il est important de noter que, par la méthode de calcination au carbonate que nous proposons, ces inconvénients disparaissent. Il est possible d'utiliser de l'alumine γ (peu soluble) comme source supplémentaire d'aluminium pour la synthèse de zéolithes. Le produit 3 a, synthétisé par cette méthode contient toutefois un peu plus de phase amorphe que celui obtenu en rajoutant de l'aluminate de sodium (essai N° 3). Cela se traduit par des valeurs plus faibles des rapports SiO₂/Al₂O₃ et Na₂O/Al₂O₃ ainsi que par une cinétique de complexation de l'aluminium plus rapide dans le cas de l'essai N° 3 a.

IV - 2 - 2 - 2 : Les zéolithes de type X

Nous reportons dans le tableau 6 la composition chimique des produits synthétisés, en fonction des conditions de synthèse. La source supplémentaire d'aluminium dans les essais 7 à 12 est apportée par de l'aluminate de sodium rajouté dans le milieu réactionnel.

Les résultats du tableau 6 montrent, comme précédemment, la présence de quartz non transformé dans les échantillons obtenus à partir d'argile non traitée au carbonate. Les rapports molaires silice sur alumine sont, en effet, plus élevés. La différence entre les valeurs des rapports molaires Si/Al obtenues par l'analyse chimique et celles calculées à partir de la méthode par diffraction des RX décrite au chapitre III, permet de comparer les taux de silice amorphe contenue dans les différents échantillons. Les résultats sont reportés dans le tableau 7 et nous pouvons faire les constatations suivantes :

Tableau 6 : Composition chimique des zéolithes de type X synthétisées

N°	Réactifs	Conditions de synthèse		Composition de la phase synthétisée	
		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
7	argile non traitée argile calcinée (argile + carbonate) calcinés	4,0	5,6	3,40	0,980
8		//	//	3,09	0,990
9		//	//	2,40	0,999
10	argile non traitée argile calcinée (argile + carbonate) calcinés	5,0	7,0	3,80	0,905
11		//	//	3,66	0,985
12		//	//	3,08	0,998
13	argile non traitée argile calcinée (argile + carbonate) calcinés	6,3	8,8	4,50	0,985
14		//	//	4,16	0,995
15		//	//	3,12	0,995
X _C	zéolithe commerciale	//	//	2,28	0,990

- La différence $\Delta(\text{Si}/\text{Al})$ est nettement plus faible pour les échantillons obtenus à partir d'argile calcinée en présence de carbonate.

- Cette différence augmente lorsque le rapport molaire silice sur alumine du mélange initial augmente.

- Afin de s'assurer que la différence qui existe entre les valeurs obtenues par analyse chimique et celles de l'analyse par RX est bien due à la présence de phase amorphe, nous avons lavé les échantillons à l'aide d'une solution de carbonate de sodium à 9 % pendant plusieurs heures. L'analyse chimique des produits lavés donne des valeurs de Si/Al plus proches de celles obtenues par l'analyse aux RX : de la matière amorphe a donc été solubilisée.

Tableau 7 : Comparaison des rapports Si/Al des analyses chimique et par diffraction des RX.

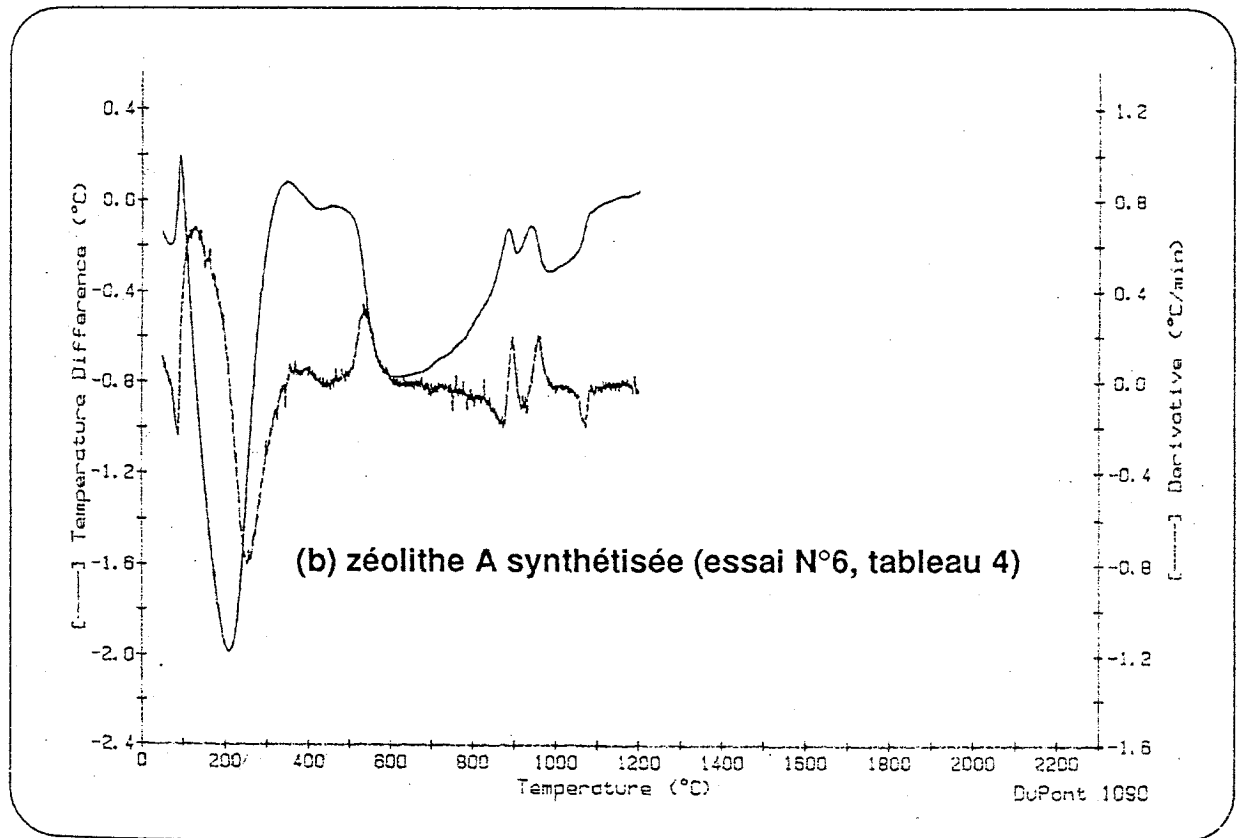
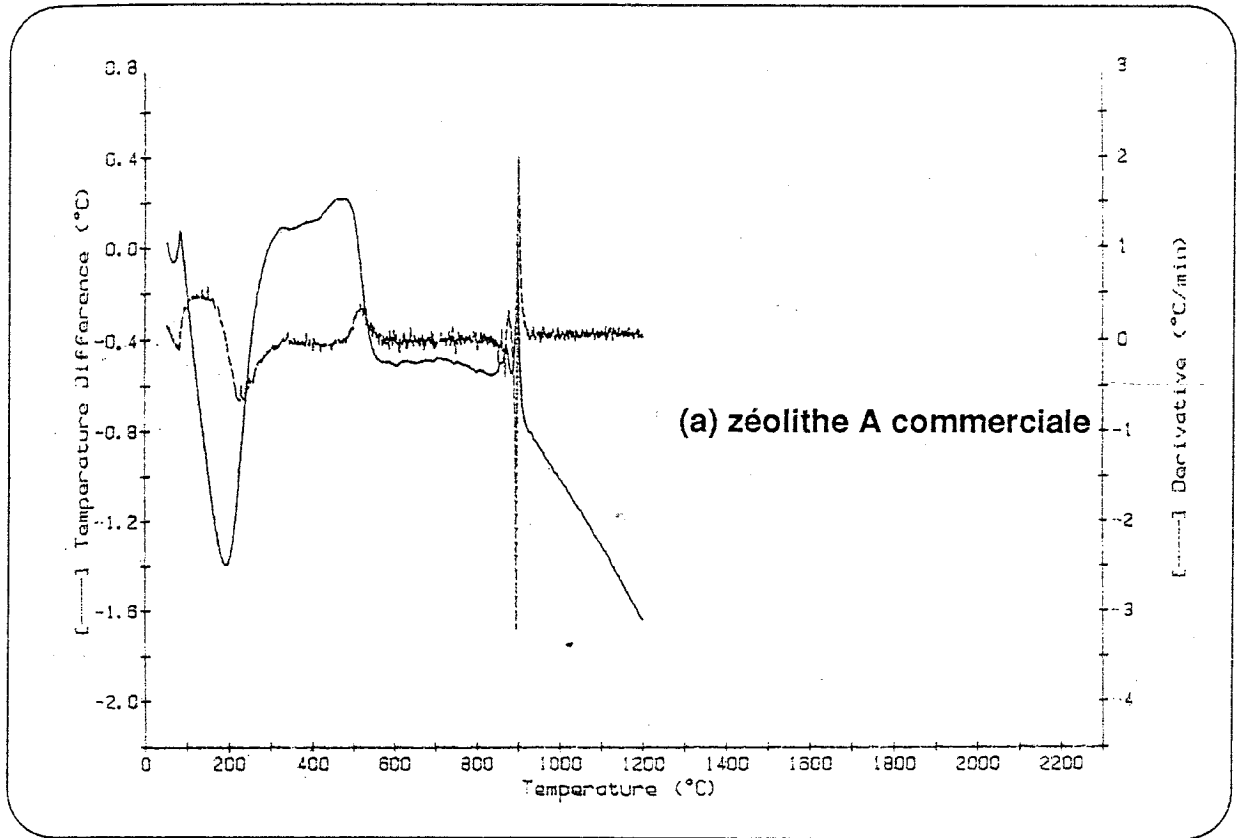
N°	Si/Al Analyse chimique	Si/Al Analyse RX	Δ (Si/Al)
7	1,70	1,14	0,56
8	1,54	1,18	0,36
9	1,25	1,15	0,10
10	1,90	1,20	0,70
11	1,80	1,22	0,58
12	1,54	1,22	0,32
13	2,25	1,26	0,99
14	2,08	1,23	0,85
15	1,58	1,24	0,34
X _c	1,12	1,16	0,04

IV - 2 - 3 : ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Les figures 18 a et b représentent respectivement le diagramme de la zéolithe A commerciale et celui de la zéolithe synthétisée au cours de l'essai N° 6 rapporté dans le tableau 4.

Les deux diagrammes présentent d'abord un pic endothermique s'étendant de 25 à 350°C. L'eau physisorbée s'échappe entre 100 et 105°C, suivie par l'eau zéolithique dont le départ crée un pic endothermique aux environs de 230°C. A 350°C, la déshydratation est complète. La structure reste ensuite inchangée jusque vers 600°C, température à partir de laquelle elle s'effondre. Les pics exothermiques compris entre 850 et 920°C environ, traduisent la recristallisation en une autre phase.

Fig. 18 : Diagrammes A.T.D.



La figure 18 c représente le diagramme d'analyse thermique différentielle de la phase "précurseur" à partir de laquelle a été cristallisée la zéolithe A de l'essai N° 6 (tableau 4). Ce diagramme comprend deux pics endothermiques : le premier pic traduit la perte de l'eau d'hydratation (à 180°C, la deshydratation semble complète) et le second pic, qui s'étend entre 400 et 500°C, provient probablement d'une déshydroxylation. Aucune réaction exothermique ne semble avoir lieu à température plus élevée.

La zéolithe de type X synthétisée au cours de l'essai N° 9 rapporté dans le tableau 6, présente un diagramme (fig. 18 d) constitué d'un pic endothermique entre 50 et 350°C et de deux pics exothermiques entre 772 et 933°C. L'endotherme correspond, comme pour la zéolithe A à la perte de l'eau physisorbée puis zéolithique. A partir d'environ 800°C, une structure nouvelle apparaît qui se transforme ensuite à 950°C.

Fig. 18 (c) : phase "précurseur" de la zéolithe A synthétisée (essai N°6, tableau 4)

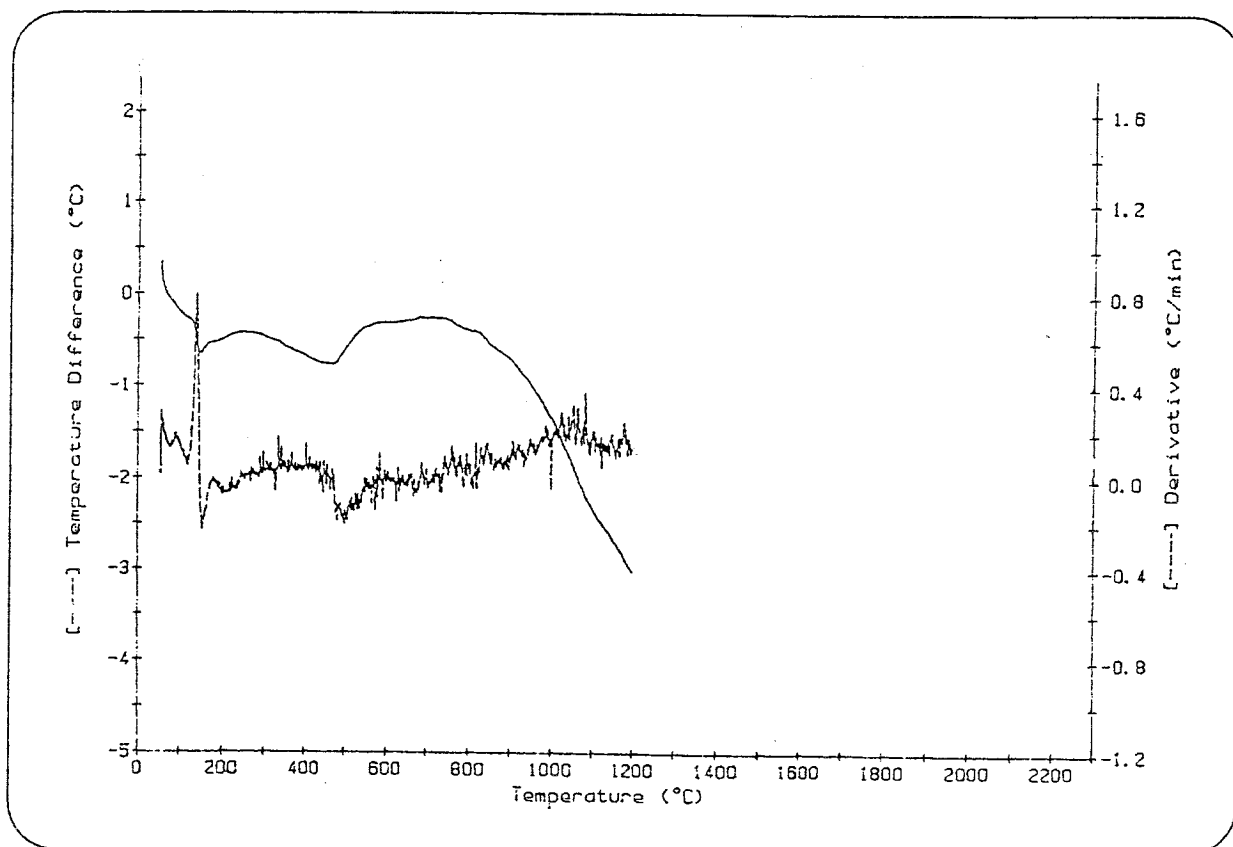
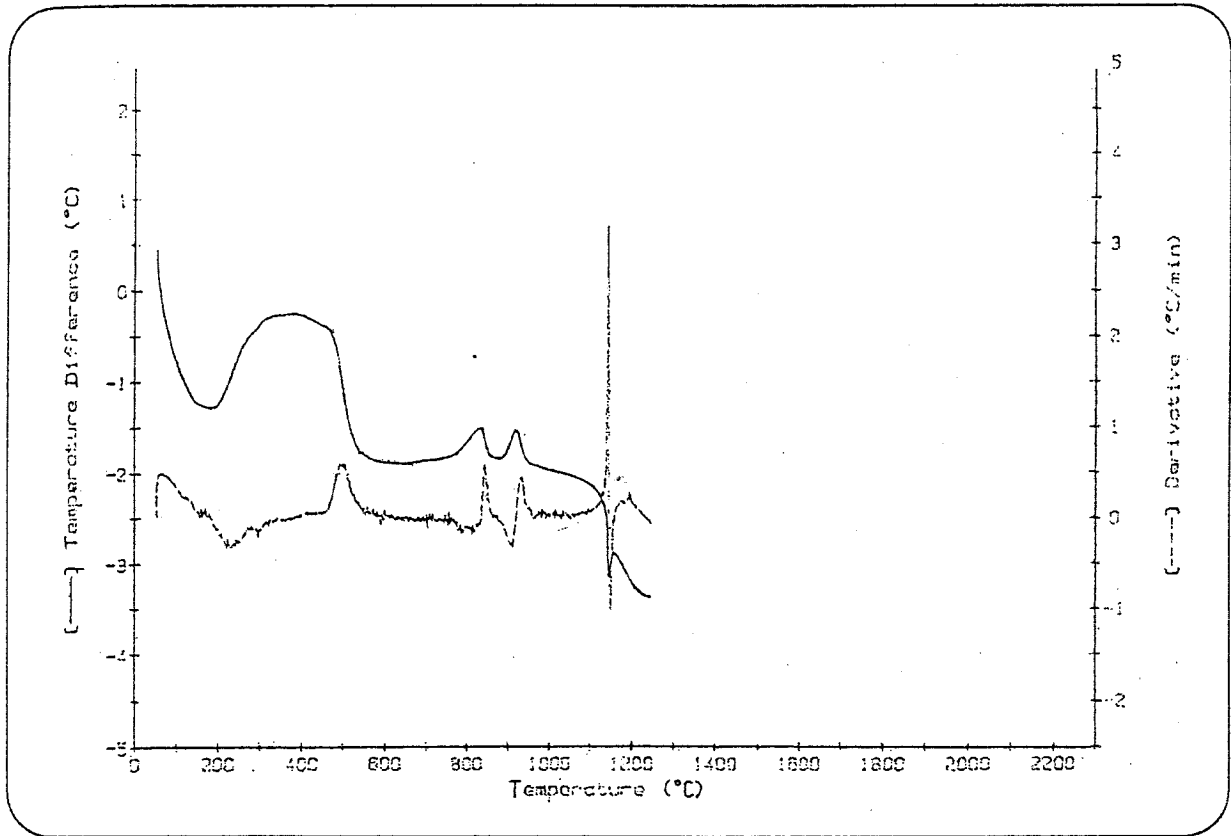


Fig. 18 (d) : zéolithe X synthétisée (essai N° 9, tableau 6)



IV - 2 - 4 : SPECTRES R.M.N. DU ²⁹Si

Au cours de ces dernières années, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si à angle magique (m.a.s) a beaucoup contribué à l'étude de la structure et de l'identification des phases zéolithiques. Elle permet de détecter cinq groupes structuraux de type Si(OAl)_n (OSi)_{4-n} (où n = 0, 1, 2, 3, ou 4) que l'on peut rencontrer dans les zéolithes. La valeur de n est liée au nombre d'atomes d'aluminium présents dans la première sphère de coordination du silicium. A chaque groupe structural correspond un signal que l'on détecte à une certaine valeur de déplacement chimique δ (Fyfe, 1984).

Pour la zéolithe NaA par exemple, qui présente un rapport Si/Al = 1, on ne rencontre qu'un seul groupe structural Si(OAl)₄. Le spectre R.M.N. se résume alors à un seul pic intense, au déplacement chimique δ = - 89,6 ppm déterminé par rapport au tétraméthylsilane (T.M.S.). L'existence de pics supplémentaires peut signifier la présence d'impuretés.

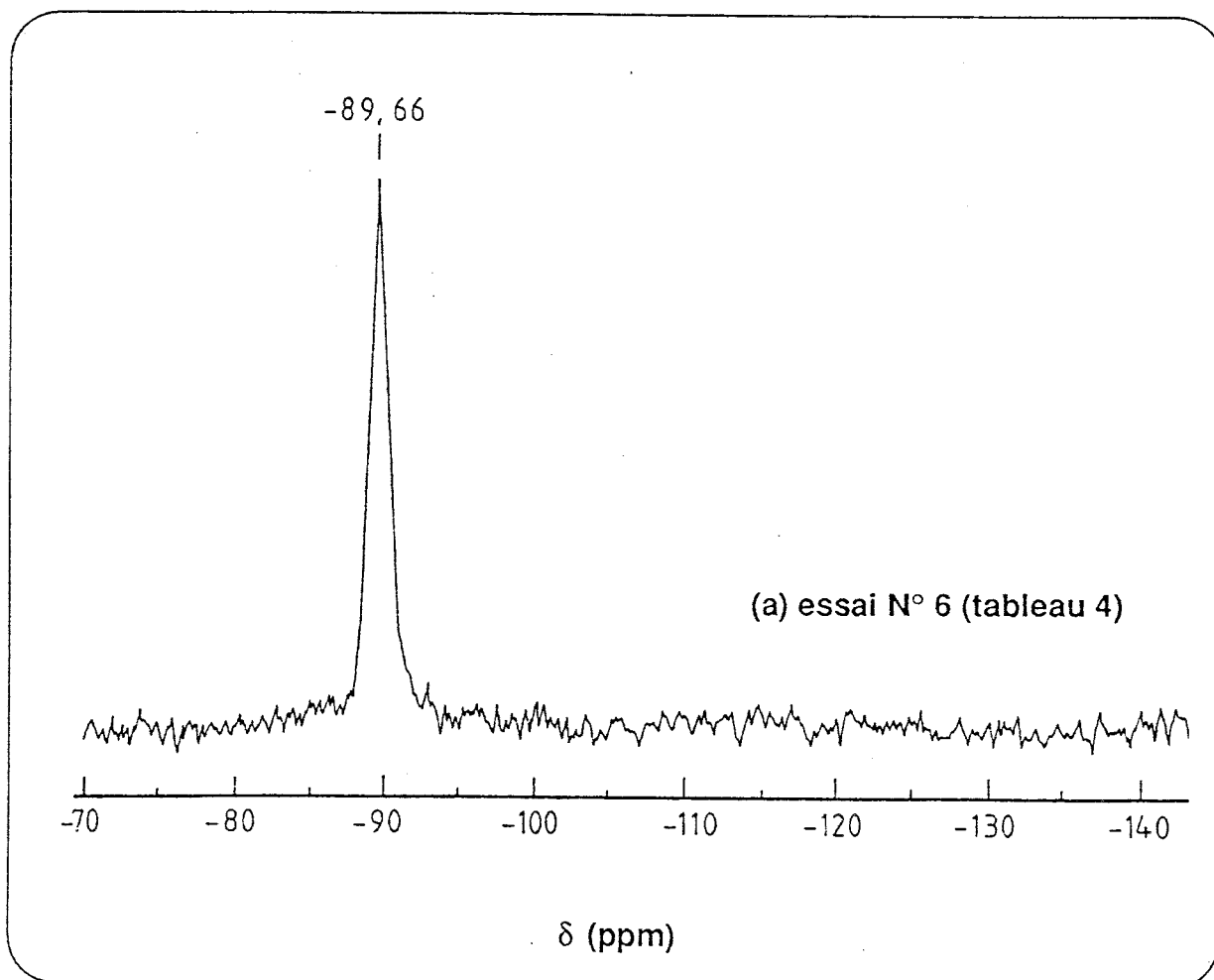
Pour la zéolithe NaX, le rapport Si/Al étant variable, le spectre présente quatre pics correspondants aux coordinations Si (1Al) ; Si (2Al) ; Si (3Al) et Si (4Al). Chaque signal est caractérisé par une valeur de déplacement chimique δ . L'expression Si (nAl) désigne les tétraèdres SiO_4 connectés par mise en commun d'oxygènes, avec n tétraèdres AlO_4 , dans la charpente aluminosilicatée.

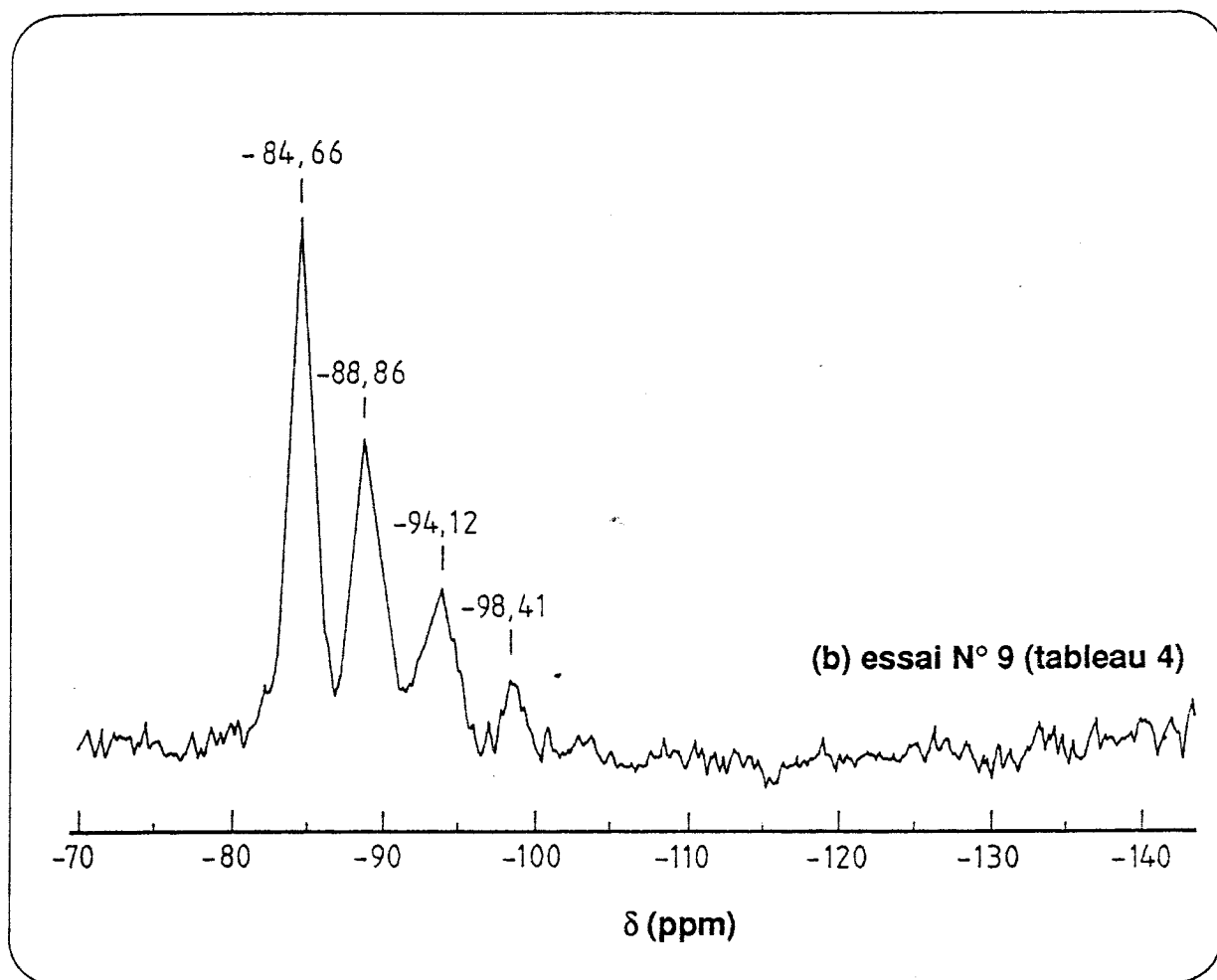
Les spectres R.M.N. du ^{29}Si des produits synthétisés à partir d'argile calcinée en présence de carbonate sont représentés sur la figure 19.

Le spectre de la figure 19 a, est celui de l'échantillon de zéolithe A synthétisée au cours de l'essai N° 6 rapporté dans le tableau 4. L'existence d'un pic unique, aigu, au déplacement chimique $\delta = -89,66$ ppm confirme la pureté et la cristallinité de ce produit.

La zéolithe de type X, de rapport $Si/Al = 1,15$ synthétisée au cours de l'essai N° 9 rapporté dans le tableau 6, présente un spectre R.M.N. du ^{29}Si reporté sur la figure 19 b. Le spectre présente quatre pics, aux déplacements chimiques suivants (en ppm) : - 84,66 ; - 88,86 ; - 94,12 ; - 98,41.

Figure 19 : Spectres R.M.N. du ^{29}Si





La zéolithe synthétisée étant riche en aluminium, le pic le plus intense est celui qui correspond à la coordination Si (4Al), c'est à dire au déplacement chimique $\delta = -84,66$ ppm. Le pic correspondant à la coordination Si (1Al) est très faible.

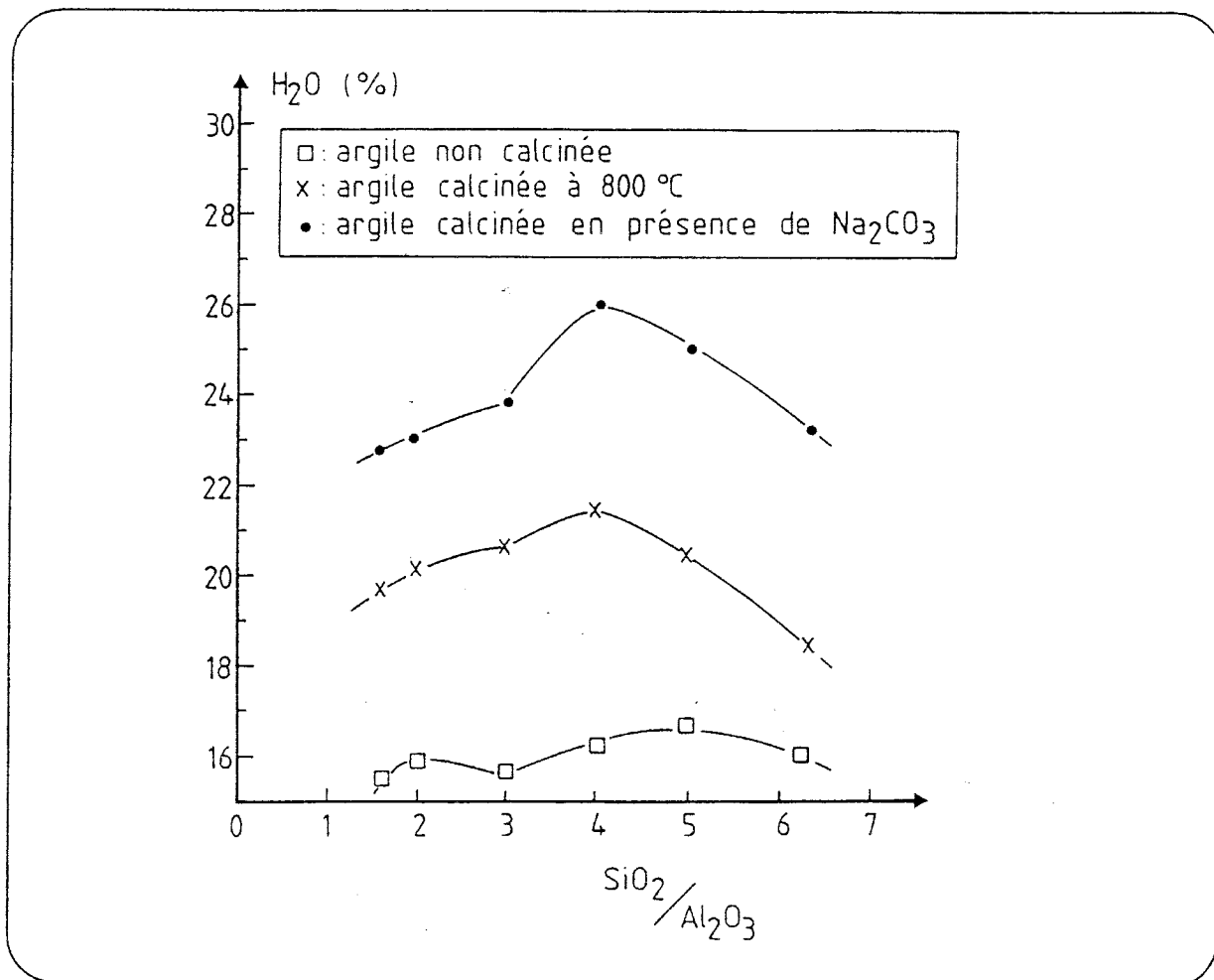
Dans les spectres des zéolithes synthétisées à partir d'argile calcinée en absence de carbonate, les pics des zéolithes sont plus faibles. Il existe également des pics supplémentaires que nous attribuons à la présence d'autres phases cristallines de type hydroxysodalite (à $\delta \sim -83,5$ ppm) ou quartz (à -107 ppm environ).

IV - 2 - 5 : TENEUR EN EAU DES ÉCHANTILLONS

La teneur en eau d'une zéolithe permet d'apprécier, d'une manière semi-quantitative, la proportion de phase cristallisée du produit.

La figure 20, qui représente les valeurs obtenues pour les essais rapportés au chapitre IV - 2 - 1 confirme les résultats des pourcentages de cristallinité illustrés par la figure 15. Les zéolithes synthétisées avec l'argile de Maghnia calcinée en présence de carbonate, donnent les teneurs en eau les plus élevées.

Fig. 20 : Effet du traitement de l'argile et de la composition du mélange réactionnel sur la teneur en eau des produits synthétisés



IV - 2 - 6 : ADSORPTION DE VAPEURS ORGANIQUES

La qualité des produits synthétisés ressort également des valeurs obtenues pour leur capacité d'adsorption de produits organiques. Pour ces essais, les échantillons ont été au préalable activés par une calcination sous vide à 350°C. A cause des zéolithes de type A, nous avons utilisé essentiellement du méthanol, à température ambiante et à 100 mm de mercure.

Les résultats obtenus pour les échantillons synthétisés et rapportés dans les tableaux 4 et 6, sont rassemblés dans le tableau 8. Les valeurs sont données en pourcentages par rapport au poids de zéolithe activée.

Tableau 8 : adsorption du méthanol

Zéolithe A		Zéolithe X	
N°	adsorption % poids	N°	adsorption % poids
1	1,8	7	2,5
2	7,0	8	10,0
3	16,9	9	24,0
4	2,5	10	1,8
5	9,0	11	7,0
6	17,0	12	16,9
Ac	18,5	Xc	27,9

Les valeurs obtenues sont comparées à celles que donnent des zéolithes commerciales (A_c et X_c) traitées dans les mêmes conditions. Les taux d'adsorption les plus proches de ces dernières sont encore ceux des produits synthétisés à partir d'argile traitée au carbonate de sodium.

Pour les zéolithes de type X, nous avons également utilisé d'autres molécules organiques telles que le n hexane, le cyclohexane et le benzène. Les valeurs obtenues pour le benzène et le n hexane à température ambiante et à la pression de 100 mm de mercure, sont données dans le tableau 9.

Tableau 9 : adsorption de benzène et de n hexane par les échantillons de zéolithe X

N°	benzène % poids	n hexane % poids
7	1,5	0,7
8	7,0	2,0
9	18,0	13,0
10	0,5	0,3
11	3,0	1,1
12	13,0	7,8
X_c	25,0	19,5

IV - 2 - 7 : CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE

La capacité d'échange cationique d'une zéolithe dépend de sa composition chimique. Les zéolithes de plus faible rapport silice sur alumine présentent des capacités d'échange plus élevées.

Le tableau N° 10 donne une idée des valeurs des capacités d'échange cationique de quelques zéolithes en fonction de leur rapport molaire Si/Al (Breck, 1974)

Tableau 10 : Capacité d'échange cationique de quelques zéolithes

Zéolithe	Si/Al	C.E.C. (még/g de zéolitheanhydre)
chabazite	2,0	5,0
mordénite	5,0	2,6
erionite	3,0	3,8
clinoptilolite	4,5	2,6
zéolithe A	1,0	7,0
zéolithe X	1,25	6,4
zéolithe Y	2,0	5,0

Ce tableau montre que les zéolithes de types A et X sont les meilleurs échangeurs d'ions zéolithiques. Afin de comparer les performances échangeuses d'ions des produits de nos synthèses, nous avons fait un simple contact de la zéolithe pendant trente minutes avec une solution molaire de chlorure de calcium. Le rapport L/S utilisé est environ de 25 ml/g de zéolithe anhydre.

Le pH de la solution de contact est ajusté entre 8 et 9 par de la soude 0,1 N pour éviter un échange parasite éventuel des ions de la zéolithe contre les protons de l'eau. Pour faciliter l'échange, la zéolithe est mise au préalable sous atmosphère humide pendant 24 heures. Après échange et lavage de la zéolithe, le calcium fixé est dosé et sa valeur comparée à celle obtenue pour les zéolithes commerciales dans les mêmes conditions.

Le tableau 11 rassemble les résultats des contacts pour les zéolithes A et X préparées à partir d'argile calcinée en présence ou en absence de carbonate et les zéolithes commerciales.

Nous ne reportons, dans chaque cas, que les essais ayant donné les meilleurs résultats.

Tableau 11 : Effet du traitement au carbonate sur la capacité d'échange d'ions et la teneur en Fe et Mg des zéolithes synthétisées

CALCINATION de L'ARGILE	Zéolithe A			Zéolithe X		
	(mg cao/g)	%Fe	%Mg	(mg cao/g)	%Fe	%Mg
sans carbonate	97	0,91	0,77	59	1,1	1,01
en présence de carbonate	159	0,50	0,54	100	0,72	0,82
zéolithe commerciale	162	-	-	117	-	-

Nous voyons effectivement que les produits synthétisés avec de l'argile calcinée en présence de carbonate, donnent les valeurs les plus proches de celles des zéolithes préparées à partir de produits purs commerciaux. Ces zéolithes, échangées au calcium, ont des capacités d'adsorption du méthanol supérieures à celles des zéolithes sodiques. Nous avons obtenu un pourcentage d'adsorption de 21,3 % pour la zéolithe A et 28,3 % pour la zéolithe X synthétisées à partir d'argile traitée au carbonate.

Il ressort de ce tableau que le traitement au carbonate influe également sur les pourcentages de fer et de magnésium contenus dans les produits synthétisés. Ces éléments jouant souvent un rôle perturbateur, notamment pour certaines applications, il est intéressant de voir leur taux diminuer.

IV - 2 - 8 : MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (M.E.B.)

Les préparations ont été faites par dépôt direct à sec sur adhésif double face collé sur le porte échantillon. La métallisation est réalisée grâce à une couche d'or déposée par pulvérisation cathodique après étuvage pendant 1h à 70°C.

Les clichés (a) de la planche 2 représentent l'argile de Maghnia d'abord sous forme d'une vue d'ensemble qui montre l'argile mélangée avec du quartz, puis un grossissement de la phase argileuse.

Les clichés (b) présentent deux micrographies du produit de la calcination de l'argile avec du carbonate de sodium. L'aspect est plus ou moins granuleux, plutôt amorphe avec des contours arrondis et d'autres plus anguleux.

La comparaison des cristallinités des produits synthétisés à partir d'argile calcinée seule ou en présence de carbonate de sodium apparaît clairement sur les micrographies de la planche 3.

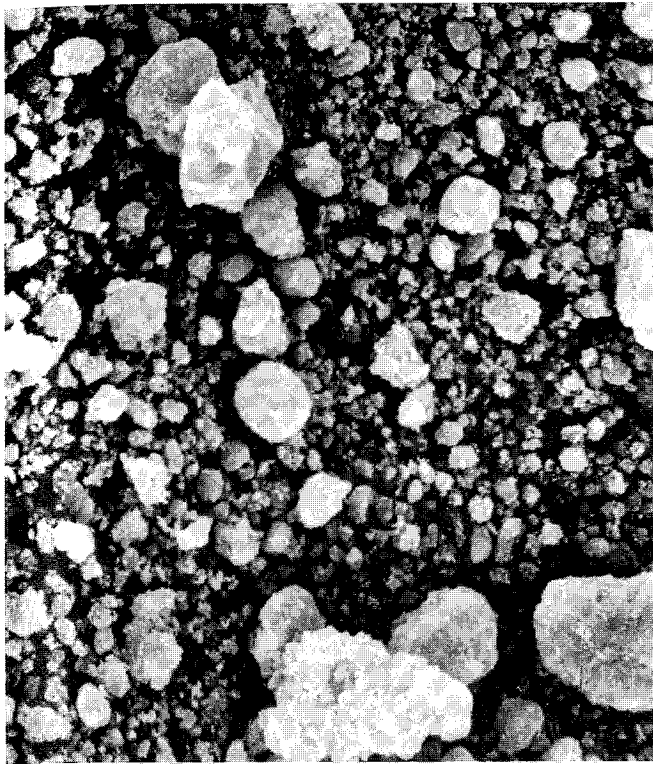
Les résultats obtenus pour la zéolithe A montrent que la zéolithe synthétisée à partir d'argile calcinée seule, est constituée de cristaux avec de nombreux défauts et des faces mal définies, formant de larges agrégats [cliché (a)]. Par contre, le produit de la synthèse à partir d'argile traitée au carbonate présente un caractère cristallin bien marqué [cliché (c)].

La différence entre les cristaux de zéolithe X [clichés (b) et (d)] est tout aussi frappante.

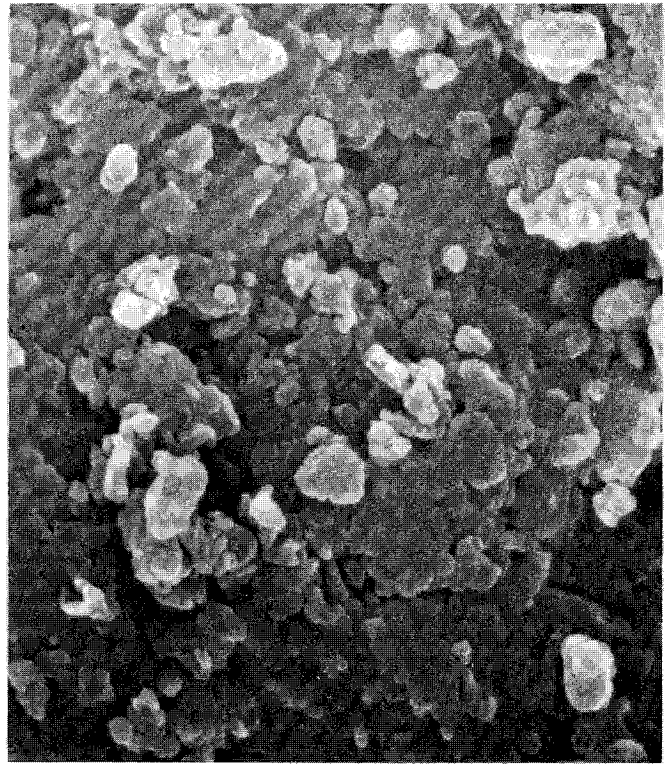
IV - 2 - 9 : ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE

La spectroscopie I.R. est une méthode d'analyse structurale complémentaire de la diffraction des RX. La région comprise entre 1300 et 200 cm^{-1} contient les vibrations fondamentales de la charpente zéolithique, dont elle reflète la structure.

Planche 2

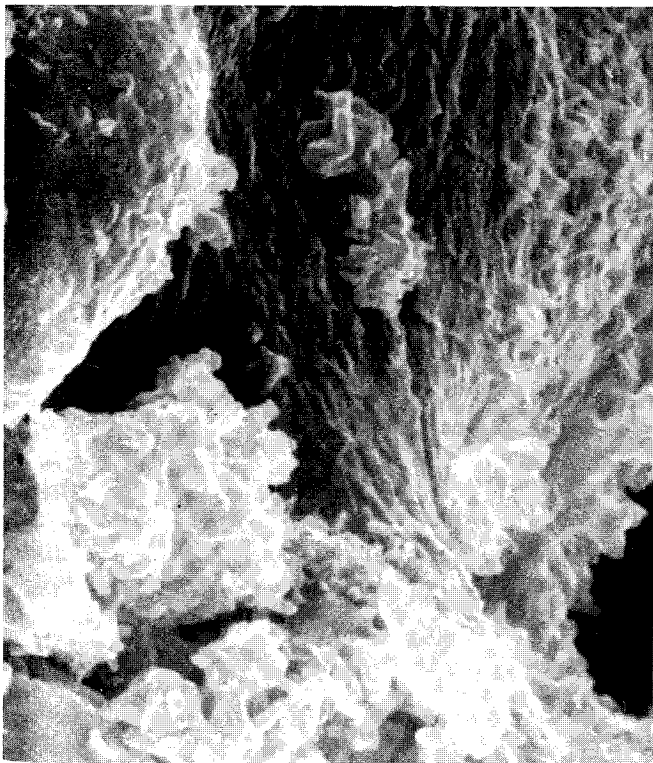


G= 500

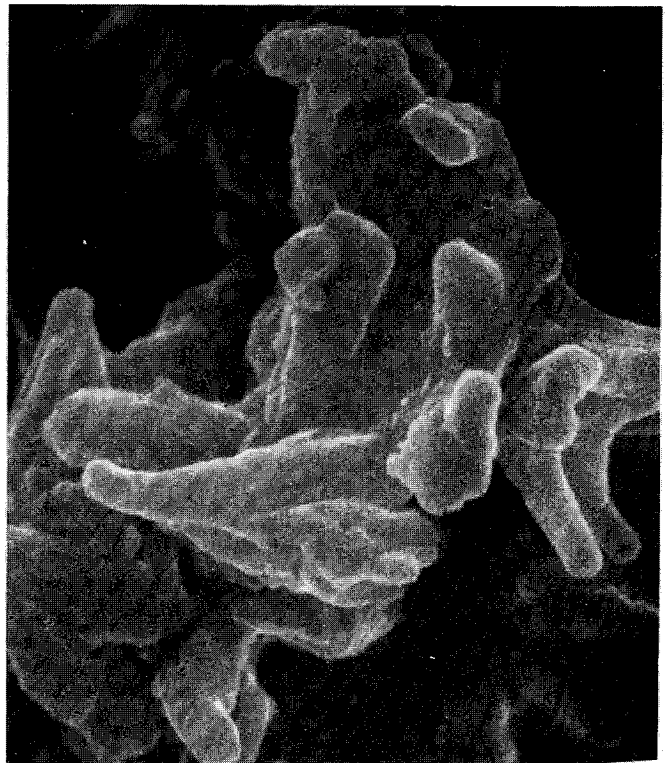


G =10 000

(a) Argile de Maghnia



G =4 000



G =20 000

(b) Produit de la calcination à 800° C (argile + Na₂CO₃).

Les spectres I.R. des zéolithes se décomposent en deux zones de vibrations (Breck, 1974) :

1°) la première se rapporte aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 qui représentent les unités structurales primaires de la charpente (fig. 21 a). Ces vibrations sont insensibles aux autres variations structurales de la charpente. On les trouve dans les régions comprises entre $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (de forte intensité) et $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (d'intensité moyenne). Elles sont communes à toutes les zéolithes.

2°) la seconde zone de vibrations est attribuée aux liaisons externes entre les tétraèdres. Ces vibrations sont sensibles à la structure générale de la zéolithe et à l'agencement, dans cette dernière, des unités structurales secondaires telles que :

- les cycles, les doubles cycles (D4R ; D6R) ((fig. 21 b) et
- les unités polyédriques plus larges, de type sodalite, que nous avons déjà rencontrées au chapitre I (fig. 1 a).

Ce second groupe de fréquences se présente dans les régions comprises entre $500 - 650$ et $300 - 420 \text{ cm}^{-1}$. Une bande dans la première région ($500 - 650 \text{ cm}^{-1}$) est significative de la présence d'unités secondaires D4R et D6R dans la structure de la charpente. On la rencontre dans les spectres des zéolithes A et X qui en sont pourvues.

Fig. 21 : unités structurales primaires et secondaires

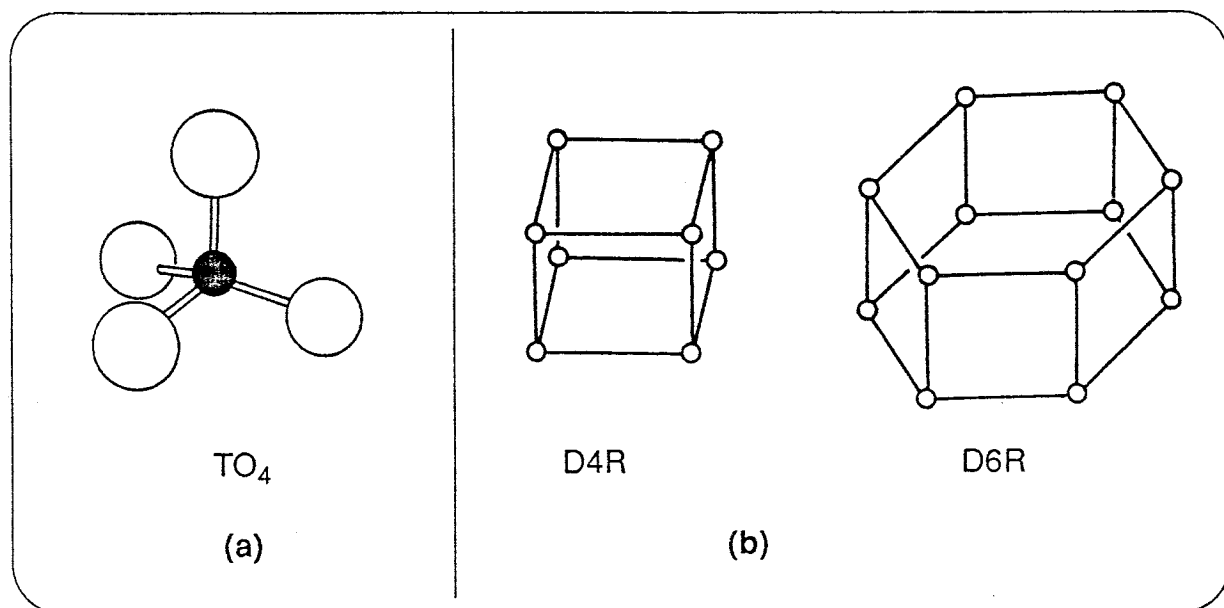
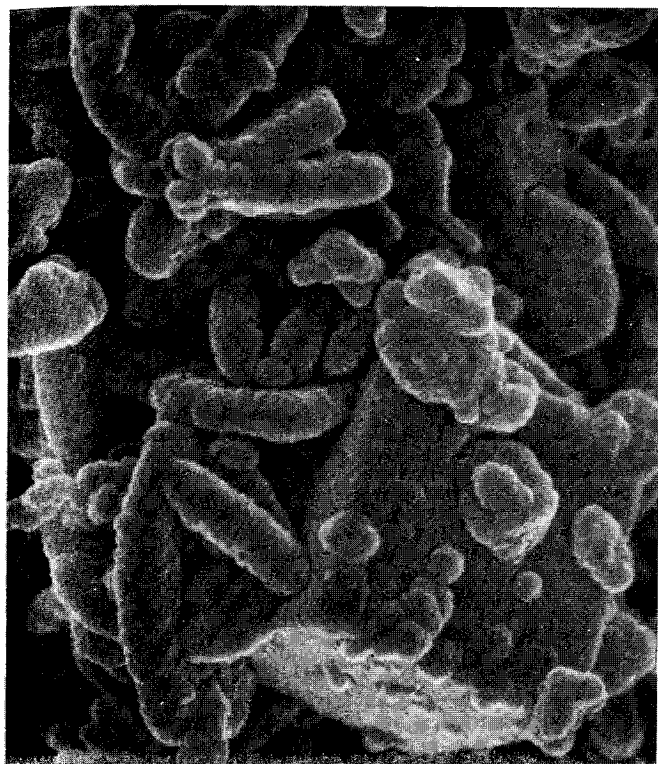
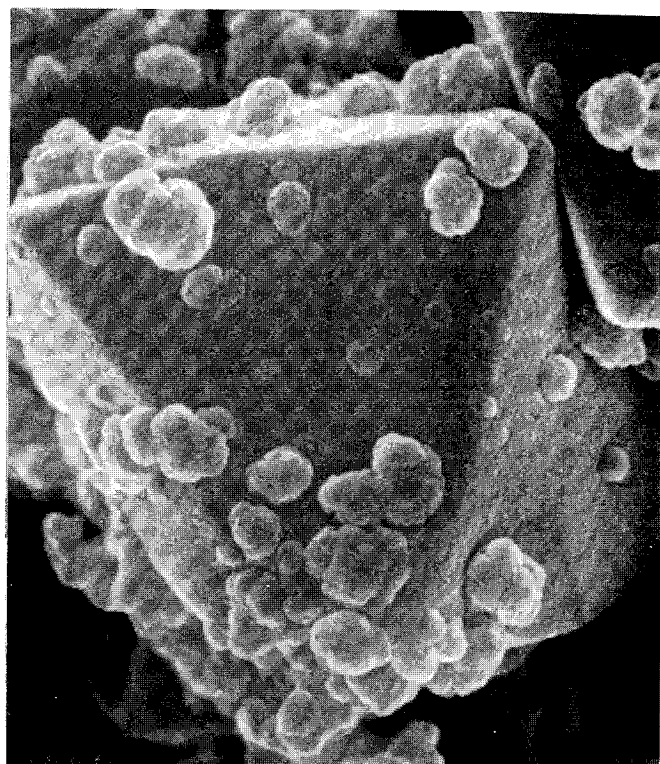


Planche 3



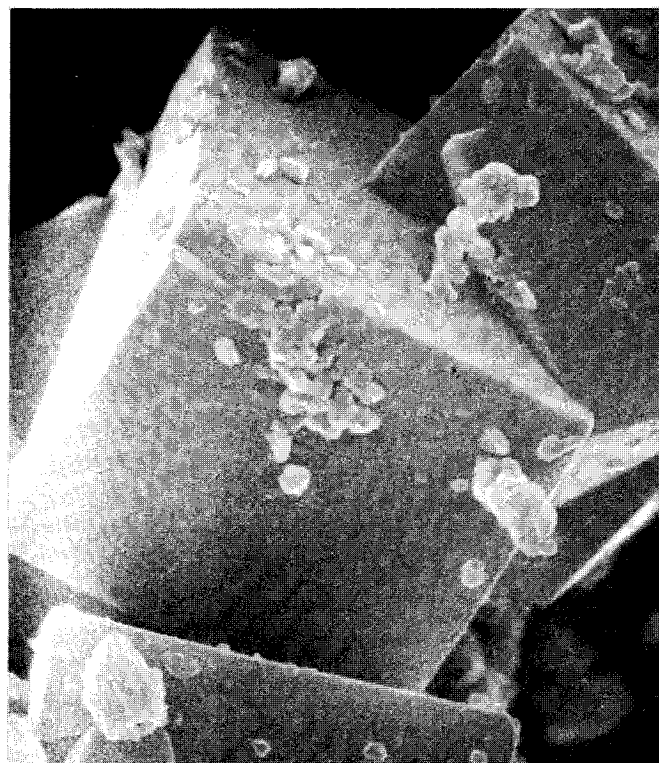
(a) Zéolithe "A"



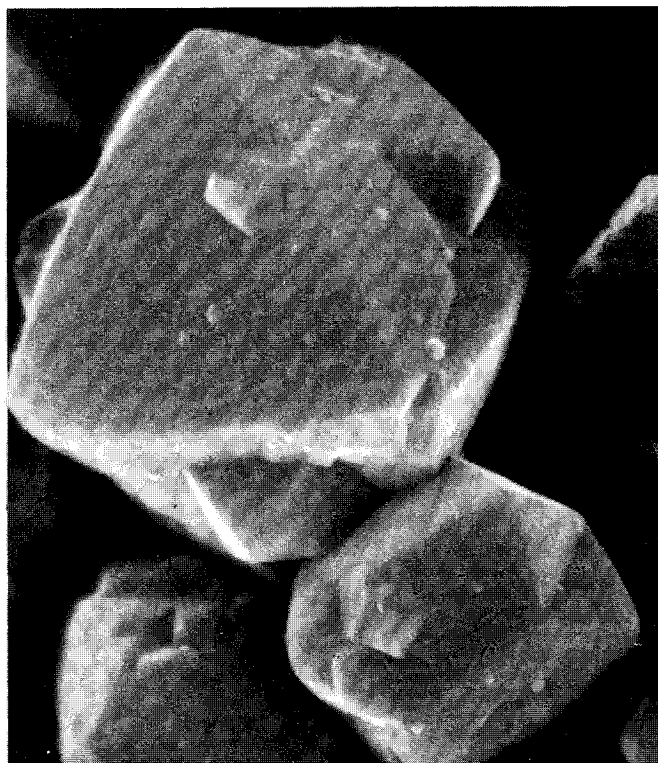
(b) Zéolithe "X"

G = 20 000

A partir d'argile de Magnhia



(c) Zéolithe "A"



(d) Zéolithe "X"

G = 15 000

A partir du mélange (argile+ Na_2CO_3)

La fréquence observée dans la région 300 - 420 cm^{-1} est attribuée à l'ouverture des pores ou au mouvement des cycles de tétraèdres qui forment cette ouverture. Dans les spectres de zéolithes de types A et X (de structure cubique), cette bande est distincte. Son intensité décroît lorsque la symétrie baisse.

D'autres bandes, attribuées aux liaisons des unités structurales primaires se trouvent dans les régions comprises entre 750 - 820 et 1050 - 1150 cm^{-1} (tableau N° 12).

Tableau N° 12 : données I.R. sur les zéolithes (en cm^{-1})

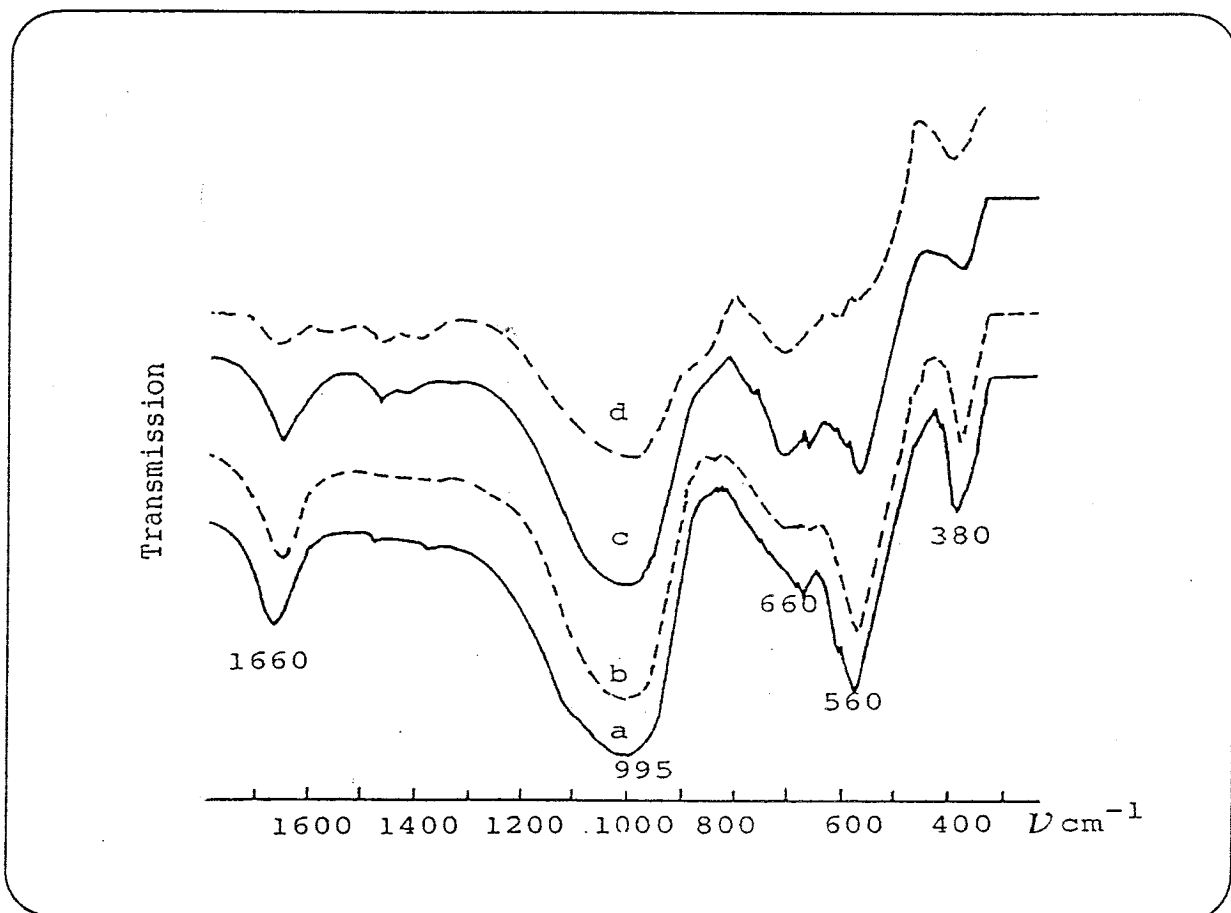
1° Vibrations internes (tétraèdres TO_4)	Elong. asym.	1250 - 950
	Elong. sym	720 - 650
	Déform.-T-O	500 - 420
2° liaisons externes	Double cycle D4R D6R	650 - 500
	Ouverture pores	420 - 300
	Elong. sym.	750 - 820
	Elong. asym.	1150 - 1050 (ép)

La figure 22 donne les spectres infra-rouge des zéolithes synthétisées au cours des essais N° 5 et 6 (tableau 4) et celui de la zéolithe A commerciale prise comme référence.

Nous constatons que l'échantillon préparé à partir d'argile calcinée seule (fig. 22 c) présente des bandes d'absorption moins intenses aux fréquences 560 et 380 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence de double cycles (D4R et D6R) et à celle attribuée à l'ouverture des pores. Ce résultat confirme la mauvaise cristallinité de la zéolithe ainsi synthétisée. Par contre, le produit cristallisé à partir d'argile traitée au carbonate de sodium (fig. 22 b) donne un spectre proche de celui de la zéolithe commerciale (fig. 22 a).

Fig. 22 : spectres I.R. des zéolithes A

- (a) A commerciale
- (b) essai N° 6, tableau 4
- (c) essai N° 5, tableau 4
- (d) phase "précurseur" du produit en (b)

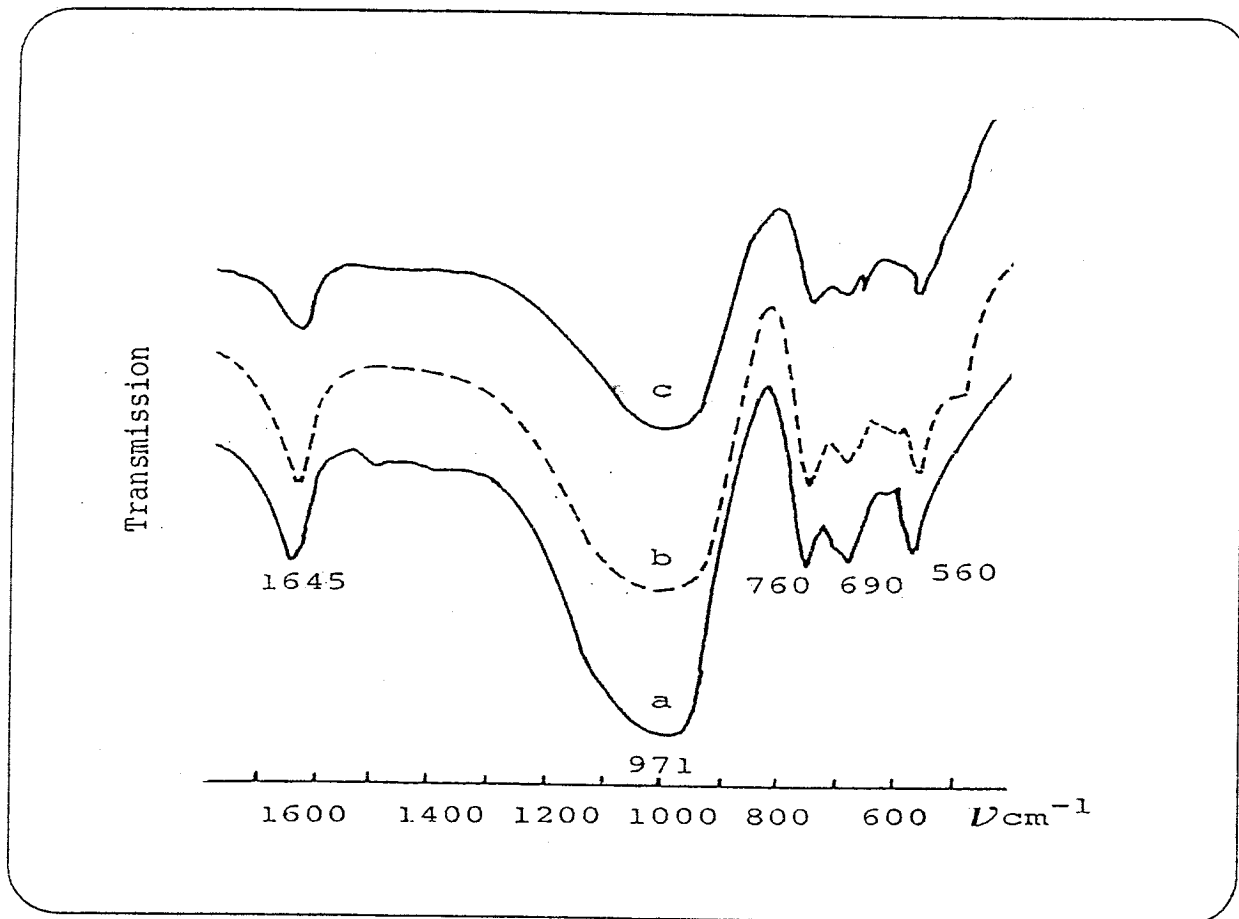


La figure 22 (d) représente le spectre d'absorption I.R. de la phase recueillie juste après la période de maturation du mélange réactionnel destiné à la cristallisation du produit de l'essai 6, tableau 4. Dans le spectre de cette phase, nous pouvons noter l'absence de la bande d'absorption à 560 cm⁻¹, caractéristique, comme nous l'avons déjà dit, de l'existence d'unités structurales secondaires.

Dans la figure 23 qui permet de comparer les spectres d'absorption des zéolithes X synthétisées et commerciale, nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment. Le spectre de la zéolithe X synthétisée à partir d'argile calcinée en présence de carbonate (fig. 23 b) est plus proche de celui de la zéolithe commerciale (fig. 23 a). En absence de carbonate, l'argile calcinée seule donne lieu à une zéolithe de plus faible cristallinité (fig. 23 c).

Figure 23 : Spectres I.R. des zéolithes X.

- (a) X commerciale
- (b) essai N° 9 tableau 6
- (c) essai N° 8 tableau 6



IV - 3 : SYNTHÈSE DE ZÉOLITHES À PARTIR D'ARGILES DE DJEBEL DEBAGH ET TAMAZERT

IV - 3 - 1 : RÉSULTATS DES SYNTHÈSES À PARTIR DE L'HALLOYSITE DE DJEBEL DEBAGH

Cet échantillon possède comme nous l'avons déjà vu, un rapport silice sur alumine de 1,97 environ. Pour la synthèse de zéolithe A, nous n'avons donc pas eu besoin de le rajuster. En dehors de l'argile, le milieu réactionnel n'est composé que d'une solution de soude. La composition du mélange réactionnel qui nous a donné les meilleurs résultats est :

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4 \text{ et } \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$$

Pour la synthèse de zéolithe de type X, nous avons porté le rapport silice sur alumine à 3,5 par addition de silice colloïdale; les autres rapports étant les mêmes que ceux utilisés pour la synthèse de la zéolithe A.

Nous avons fait des essais de synthèse avec l'argile différemment traitée.

Les meilleurs résultats nous ont été donnés avec l'argile chauffée à 550°C pendant 4 heures environ, au bout desquelles sa structure devient amorphe aux rayons X.

Un chauffage à une température inférieure permet encore la synthèse de zéolithe mais à un moindre degré.

Lorsque la température de calcination est trop élevée, les produits de synthèse sont moins riches en phase zéolithique. Au delà de 950°C, le produit de la calcination ne conduit plus à la formation de zéolithe. Cela est probablement dû à une transition de phase de l'argile.

Le tableau N°13 rassemble quelques caractéristiques des produits synthétisés dans les conditions décrites précédemment.

Tableau N°13 : Synthèses à partir d'argile de "Djebel Debagh"

Traitement de l'argile	Zéolithe A		Zéolithe X	
	% cristallinité	(mg Cao/g)	% cristallinité	(mg Cao/g)
Non calcinée	50	86	46	59
calcinée à 550°C	92	145	85	105
calcinée en présence de carbonate de sodium	87	135	80	98

Ce tableau permet de faire les constatations suivantes :

- L'argile, même non calcinée, permet la synthèse de zéolithes.

- La calcination de l'argile en présence de carbonate de sodium à 800°C et dans le rapport (50 - 50 % en poids) ne donne pas un meilleur produit de synthèse. Le simple chauffage de l'argile à seulement 550°C est plus réactif. Ce résultat est différent de celui obtenu avec l'argile de type smectite de Maghnia dont la structure est plus ordonnée et plus difficile à détruire.

IV - 3 - 2 : CAS DE L'ARGILE DE TAMAZERT

Cette argile est, rappelons-le, constituée essentiellement de quartz et d'un peu de mica illite.

Avec cet échantillon, aucune synthèse n'est possible avec ou sans calcination.

Le seul traitement fructueux a été la calcination de l'argile à 830°C en présence de 60 % en poids de carbonate de sodium. Le produit de la calcination conduit à des zéolithes moins bien cristallisées que dans le cas de la smectite.

Nous rassemblons dans le tableau N°14 les caractéristiques des synthèses préparées dans les mêmes conditions de mélanges réactionnels qu'avec la smectite de Maghnia à savoir :

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ pour la zéolithe A et 4 pour la zéolithe X.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,6$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$

L'aluminium supplémentaire est apporté par de l'aluminate de sodium ajouté dans le milieu réactionnel.

Tableau 14 : Effet du traitement de l'argile de Tamazert sur les zéolithes synthétisées.

Traitement de l'argile	Zéolithe A		Zéolithe X	
	% cristallinité	(mg Cao/g)	% cristallinité	(mg Cao/g)
non calcinée	pas de zéolithe			
calcinée à 830°C				
calcinée à 830°C avec 60 % de carbonate de sodium	50	80	45	56

IV - 4 : AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES DES ZÉOLITHES EN VUE DE LEUR APPLICATION DANS LE DOMAINE DE LA DÉTERGENCE

IV - 4 - 1 : INTRODUCTION

Les critères de qualité d'une zéolithe dépendent de l'application que l'on veut en faire. Ainsi, pour les zéolithes de types A et X, les applications sont liées essentiellement à leurs propriétés d'adsorption et d'échange d'ions. Cependant, pour les zéolithes hydratées, seule cette dernière application est importante et connaît un développement industriel incontestable ces dernières années.

En effet, récemment, les problèmes d'eutrophisation dans les eaux stagnantes (lacs et rivières) sont devenus très sérieux et de plus en plus dénoncés dans de nombreux pays (Japon, U.S.A, Suisse.). Des mesures sévères ont été prises afin de protéger la nature contre certaines substances nocives qui favorisent ces phénomènes.

Parmi ces substances, le phosphore a été reconnu comme l'un des plus polluants à cause des quantités très importantes de cet élément retrouvées dans les eaux de surface. Il s'est avéré que la plus grosse part de responsabilité incombe aux lessives utilisant des produits phosphatés comme agents séquestrants tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP). Afin de lutter contre cette situation, il a fallu se mettre à la recherche de produits de substitution partielle ou totale) réunissant les qualités suivantes :

- efficaces ;
- inoffensifs pour l'humanité ;
- ne dégradant pas le détergent et
- pouvant être produits à grande échelle et bon marché.

Des propositions ont été faites concernant l'utilisation de complexants tels que :

l'E.D.T.A. (éthylène diamine tétraacétate de sodium) ; le N.T.A. (nitrilotriacétate de sodium) ; le citrate, le polyacrylate et le polymaléate de sodium ainsi que d'autres produits ayant les propriétés de séquestrer le calcium.

Une évaluation des performances, du prix de revient et de la sécurité qu'offrent ces différents produits, a permis de montrer que, comparativement aux polyphosphates, les produits proposés ci-dessus sont :

- moins bons séquestrants,
- beaucoup plus chers, ou encore
- nuisibles pour l'environnement à cause de leur faible biodégradabilité.

Finalement, l'intérêt s'est focalisé sur d'autres types d'échangeurs d'ions, notamment les zéolithes dont les avantages sur les autres produits ont été unanimement reconnus.

Les zéolithes réunissent en effet un ensemble de propriétés attrayantes. Comparativement au STPP, elles présentent :

- une capacité d'échange pratiquement équivalente ;
- un prix de revient compétitif ;
- un comportement assez inoffensif vis à vis de l'environnement.

IV - 4 - 2 : NORMES DE QUALITÉ D'UNE ZÉOLITHE DESTINÉE À LA DÉTERGENCE

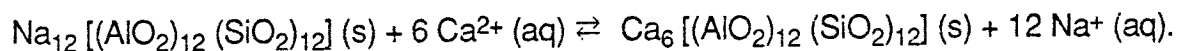
Les zéolithes utilisées dans les lessives doivent obéir à un certain nombre de normes.

Elles doivent avoir :

- une grande capacité d'échange cationique ,
- de larges pores ,
- une taille de particules adéquate ,
- une grande pureté.

IV - 4 - 2 - 1 : Capacité d'échange d'ions

Les zéolithes généralement utilisées sont celles de type 4A, qui présentent la plus grande capacité d'échange cationique. Contrairement aux autres extractants, la zéolithe est insoluble dans l'eau dans les conditions normales de lavage. Elle adoucit l'eau par un procédé hétérogène d'échange de cations comme décrit ci-dessous :



Contrairement aux ions calcium, les ions magnésium sont beaucoup moins rapidement échangés au cours du cycle de lavage. La cinétique d'échange est plus lente à cause de la taille des ions magnésium hydratés qui sont trop volumineux par rapport à la dimension des pores de la zéolithe A. Cela retarde la diffusion du magnésium à travers les pores de la zéolithe. De plus, la sélectivité d'échange de Na par Mg est, thermodynamiquement moins favorable que celle du calcium.

Pour les lavages avec une eau mixte (calcique et magnésienne), les polyphosphates présentent sur la zéolithe A un avantage certain. Dans un cas pareil, l'utilisation d'une zéolithe A comme seul agent chélatant risque d'être insuffisant. On peut alors faire appel à des zéolithes à pores plus larges : celles de type X.

La zéolithe de type X a une capacité d'échange cationique plus faible mais des pores plus larges que la zéolithe A. A condition de prendre une zéolithe X à faible rapport molaire Si/Al, il est possible de trouver un compromis pour la séquestration du calcium et du magnésium. Kuhl et Sherry (1980) préconisent l'utilisation d'une zéolithe de rapport molaire Si/Al proche de celui de la zéolithe A, mais qui possède la structure de la zéolithe X.

IV - 4 - 2 - 2 : Degré de pureté des zéolithes synthétisées

Nous avons vu précédemment que pour une utilisation industrielle à grande échelle, il est plus économique de préparer les zéolithes à partir de produits naturels. Dans le cas précis de l'application dans le domaine de la détergence, qui représente un marché considérable, cela devient une nécessité.

Il faut cependant que les zéolithes utilisées soient d'une grande pureté, notamment en ce qui concerne certains éléments, comme le fer, qui perturbent le processus de lavage. En effet, cet élément catalyse la décomposition des perborates utilisés comme oxydants dans les lessives.

L'utilisation des zéolithes dans les lessives est donc conditionnée par le taux de fer dont elles sont inévitablement contaminées.

Cet élément peut être présent dans la zéolithe sous plusieurs formes :

- à l'état d'ions Fe^{3+} dans la charpente aluminosilicatée (substitution isomorphe)
- en position échangeable ou encore
- à l'état précipité, à l'intérieur de la zéolithe (sous forme d'oxyde ou d'aluminosilicate de fer amorphe).

Le fer est introduit dans la zéolithe au cours de la synthèse. Il provient des réactifs de départ. Dans le cas qui nous concerne, l'argile de Maghnia contient un pourcentage de fer élevé (1 % environ).

De nombreux auteurs se sont penchés sur l'élimination du fer dans les zéolithes synthétisées à partir de produits naturels. (Jameson et al., 1977) ; (Yoshida et inoue, 1987).

Les solutions généralement proposées pour l'élimination de cette impureté peuvent être résumées de la façon suivante :

1°) traitement de la zéolithe après synthèse

par la méthode classique de Mehra et Jackson (1960) qui consiste à faire des extractions multiples à l'aide d'un mélange de dithionite - citrate - carbonate. Cette méthode n'extrait cependant, ni les ions Fe^{3+} de substitution, ni ceux des sites échangeables.

2°) traitement de la matière première initiale

Jameson et al. (1977) proposent une méthode de purification du kaolin par volatilisation des chlorures ferreux à température élevée (600 - 980°C) après l'avoir au préalable calciné en métakaolin. Cette méthode nécessite :

- un courant de chlore, d'acide chlorhydrique ou de tétrachlorure de carbone
- un agent réducteur (monoxyde de carbone) ;
- un four rotatif.

Le dispositif est lourd et nécessite des courants gazeux et une ventilation indispensable pour éviter les gaz nocifs (précautions à prendre).

3°) récemment, un procédé à deux étapes a été proposé par plusieurs auteurs qui préparent des solutions de silicates de sodium à partir d'un lessivage basique de pierre ponce naturelle (Burriesci et al., 1986).

Le fer est précipité sous forme amorphe mais entraîne avec lui des éléments comme l'aluminium qui auraient pu servir à la synthèse de la zéolithe. Ces éléments doivent être remplacés par une addition supplémentaire de produit pur commercial.

Dans le procédé de synthèse de zéolithes que nous proposons, à savoir la calcination préalable de l'argile initiale en présence de carbonate de sodium, le fer de structure est mobilisé et "libéré". Il est disséminé uniformément dans le produit de la réaction.

La mise en contact de ce produit (calciné) avec la solution alcaline préparée pour la synthèse de la zéolithe et comprenant un complexant approprié permet de piéger le fer et de le conserver en solution. De ce fait, on empêche son incorporation dans la structure de la zéolithe en formation.

Nous avons examiné un grand nombre de complexants comme le citrate de sodium, l'acide tartrique, l'E.D.T.A., le N.T.A.. Pour ne pas alourdir notre texte, nous ne parlerons que des résultats obtenus avec "le gluconate de sodium" qui nous a donné les meilleurs résultats.

Le gluconate de sodium est introduit dans le mélange réactionnel avant la phase de maturation. Le fer est alors complexé en solution sous forme de: $[\text{CH}_2 \text{OH} (\text{CHOH})_4 \text{CO}_2]_2 \text{Fe}, 2\text{H}_2\text{O}$ et ne participe plus au processus de cristallisation de la zéolithe.

La quantité de complexant à ajouter doit être suffisante pour extraire le maximum de fer. Il faut un minimum de 5 % de gluconate de sodium par rapport au poids d'argile engagée. L'addition d'un réducteur du fer favorise son extraction. Nous avons utilisé le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Le gluconate de fer, soluble dans l'eau (~ 1g/4ml d'eau) est ensuite éliminé pendant la phase de lavage de la zéolithe.

Par une seule extraction, nous arrivons à abaisser le taux de fer jusqu'à moins de 1/10^{ème} de sa valeur initiale.

IV - 4 - 2 - 3 : Taille des particules

Pour chaque application envisagée, il existe une répartition idéale de la taille des particules de zéolithes.

Si l'on revient à l'utilisation des zéolithes comme adjuvants dans les lessives, nous devons choisir la taille des particules de façon à :

- favoriser l'échange d'ions ;
- empêcher la sédimentation ;
- empêcher la redéposition des salissures par coagulation (antiredéposition).

Tous ces facteurs sont favorisés par une diminution de la taille des particules.

Si nous choisissons une dimension suffisante pour éviter que la zéolithe ne soit retenue par les fibres textiles, alors les conditions idéales sont réunies. La taille des particules d'un produit de synthèse dépend d'un grand nombre de facteurs physicochimiques dont :

- la concentration des réactifs ;
- la température de cristallisation ;
- l'agitation.

Nous avons réalisé un nombre important d'essais en faisant varier tous ces facteurs séparément. Nous rapportons dans le tableau N° 15 uniquement certains d'entre eux, les plus significatifs, effectués lors de la synthèse de la zéolithe A.

Tableau N° 15 : Variation de la taille des particules en fonction des conditions de synthèse

Conditions de synthèse							Répartition taille particules			
Ref.	n	x	h	T _c	tam.	agit.	φ moyen (μm)	φ maxi. (μm)	<15μm	< 2μm
1	1,6	1,4	40	100 °C	(-)	(-)	5,38	5<φ<6	85,2	6,7
2	2	1,4	40	86	(-)	(-)	4,84	5<φ<6	90,5	6,2
3	2	1,4	40	86	(-)	(+)	4,01	4<φ<5	93	7,2
4	1,6	1,5	30	86	50 μ	(-)	4,34	4<φ<5	95,6	8,9
5	1,6	1,85	30	86	50 μ	(-)	3,29	2<φ<3	96	10,6
6	1,6	1,85	75	86	50 μ	(-)	4,80	4<φ<5	90	7
7	1,6	1,5	30	86	50 μ	(+)	2,65	2<φ<3	97,2	27,7
8	Commerciale						2,68	2<φ<3	96,4	31,4

$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $x = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$ $h = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$ T_c = température cristallisation
 agit. = agitation tam. = tamisage
 (+) = avec (-) = sans

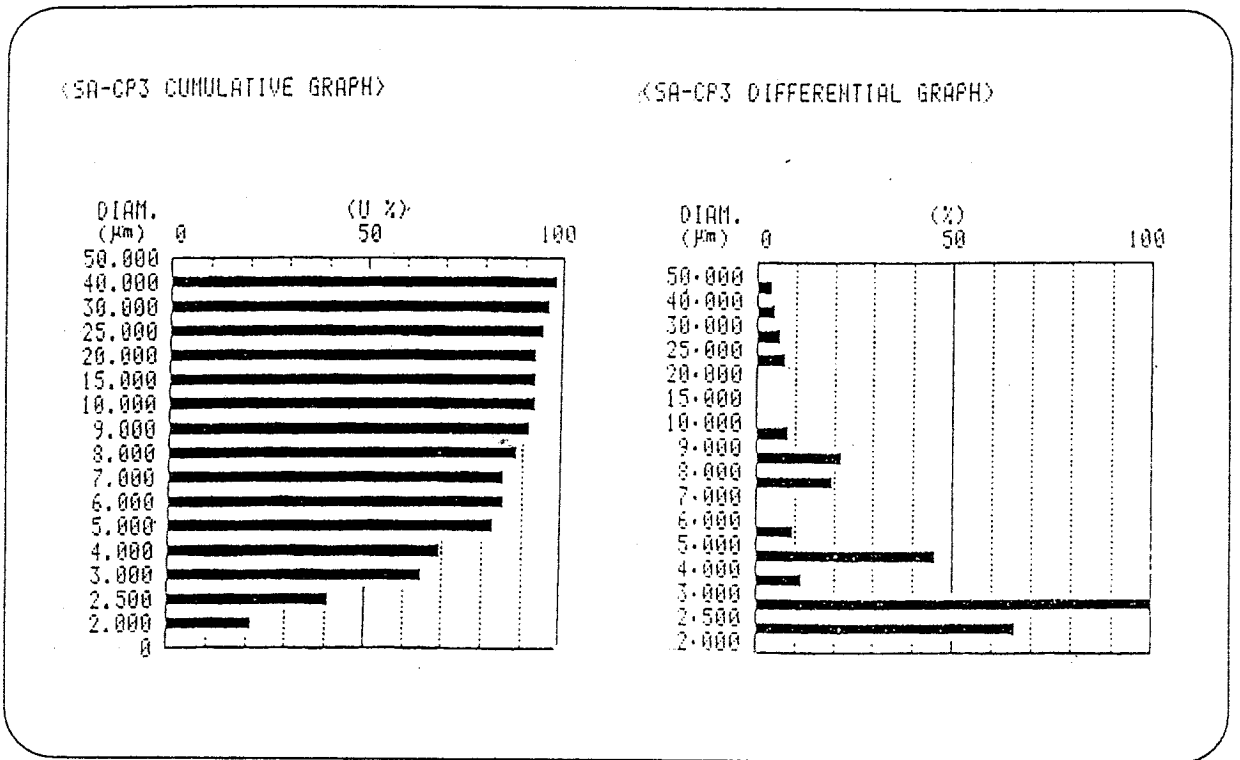
Nous avons cherché à nous rapprocher de la répartition de la taille des particules de la zéolithe commerciale qui nous sert de référence N°8 (tableau N° 15). Cette répartition est atteinte dans les conditions expérimentales de l'essai N° 7. En comparant attentivement tous les résultats, on constate que pour diminuer la taille des particules, il faut :

- réduire la température de synthèse ,
- agiter le système ,
- augmenter les concentrations en silice, alumine et base.

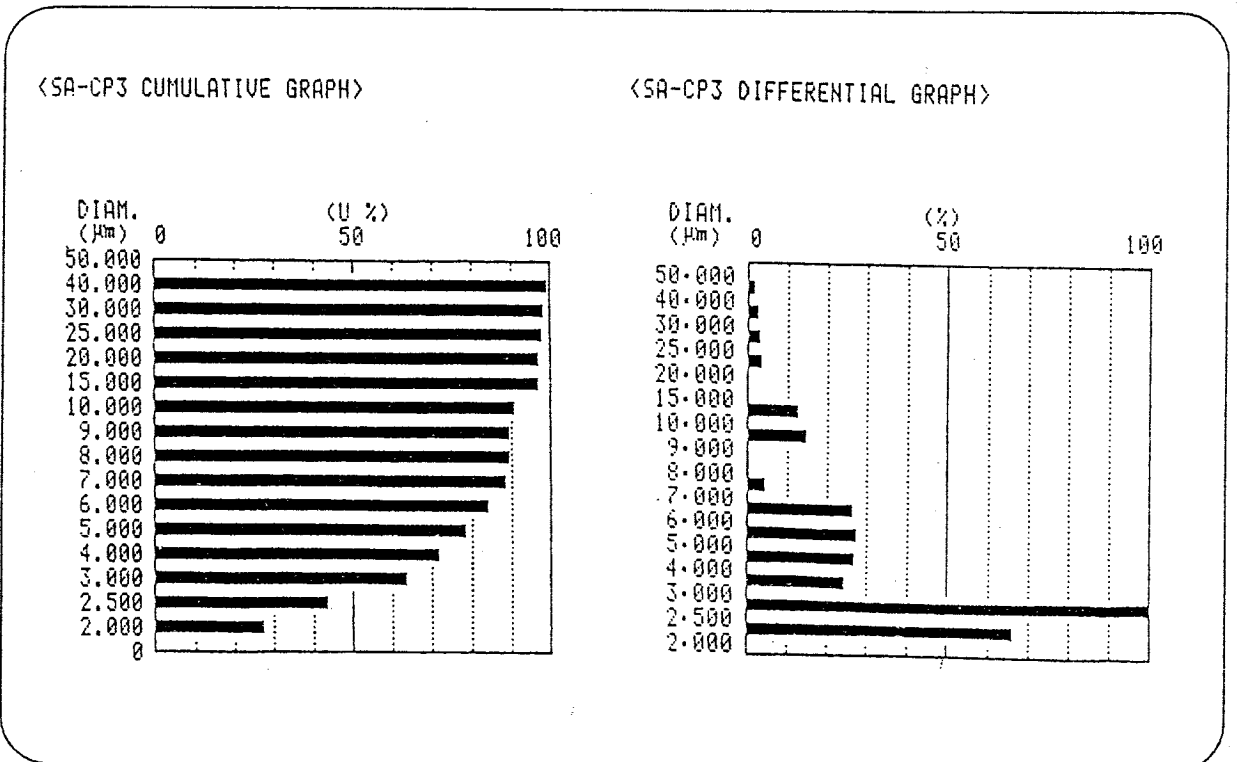
Tous ces facteurs influent sur la nucléation et la croissance des cristaux. Nous verrons plus loin que, pour d'autres applications, on recherchera au contraire la formation de gros cristaux.

La figure 24 donne la distribution de la taille des particules de la zéolithe commerciale (24 a) et de celle synthétisée dans les conditions expérimentales de l'essai N° 7 (tableau 15) (fig. 24b).

Fig. 24 : distribution de la taille des particules
a (zéolithe A commerciale)



b (zéolithe synthétisée : essai N° 7, tableau 15)



CHAPITRE V :

PHASES SYNTHÉTISÉES EN MILIEU RICHE EN SILICE

V - 1 : INTRODUCTION

Les premières synthèses de zéolithes étaient réalisées à partir de mélanges contenant comme base un hydroxyde de métal alcalin.

Barrer et al. (1961) ont découvert que la présence simultanée d'ions ammonium quaternaires et alcalins, conduisait à la formation de structures cristallines plus ouvertes. Ils ont constaté qu'une zéolithe d'un type donné, synthétisée à partir d'un tel mélange de bases possède un rapport molaire Si/Al plus élevé. Ainsi, par exemple, le rapport de la zéolithe de type "A" qui est égal à 1 lorsque cette dernière est synthétisée à partir d'un mélange contenant une simple base d'un ion alcalin, peut atteindre la valeur de 3,5 lorsqu'on rajoute des ions tétraméthylammonium (T.M.A.).

C'est ainsi que de nombreuses zéolithes ont été synthétisées : les zéolithes ZK4, alpha, omega (en utilisant des ions T.M.A.) ; les zéolithes bêta, ZSM8 (avec les ions tétraéthylammonium T.E.A.).

La zéolithe ZSM5, dont nous avons déjà vanté les mérites au chapitre I - 4 - 3, a été synthétisée en présence d'ions tétrapropylammonium (T.P.A.) (Argauer et Landolt, 1972).

La synthèse de ces zéolithes, dont les propriétés de surface surprenantes ont donné lieu à des applications remarquables, nécessite cependant un milieu riche en silice.

V - 2 : OBTENTION D'UN MILIEU RICHE EN SILICE À PARTIR D'ARGILE

Pour obtenir un milieu riche en silice à partir de nos échantillons d'argile qui ont, rappelons-le des rapports molaires silice sur alumine de 6,3 pour la bentonite de Maghnia et 1,97 pour le kaolin de Djebel Debagh, nous avons procédé de deux façons différentes :

1° **Ajout de silice** dans le milieu réactionnel contenant l'argile.

2° **Lessivage acide de l'argile** afin d'extraire une partie des cations aluminium. Cette technique est d'ailleurs très utilisée dans la préparation des terres décolorantes.

La vitesse et le degré d'élimination de Al_2O_3 sont naturellement affectés par des facteurs tels que la dimension particulaire moyenne de l'argile, la nature de l'acide utilisé, les concentrations relatives de l'acide, de l'eau et de l'argile, la température du système réactionnel et l'agitation du milieu de synthèse.

Dans le cas qui nous intéresse; nous avons réalisé les attaques au moyen de solutions d'acide sulfurique, de concentrations variables, à 96°C, pendant une durée de 6 heures. Bien que les acides chlorhydrique et nitrique donnent des résultats satisfaisants, nous avons préféré l'acide sulfurique à cause de sa facilité d'élimination, ses résidus et son prix. C'est celui qui est utilisé dans l'usine de Maghnia.

L'argile de type "montmorillonite" de Maghnia a été traitée dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et dans un rapport de l'acide sur l'argile de 17,5 ml/g. L'argile est ajoutée à la solution d'acide déjà à la température de $96^\circ \pm 2^\circ C$. Le mélange est agité tout au long de l'expérience.

Le lessivage du kaolin de Djebel Debagh est réalisé, sans agitation, à 96°C et dans le rapport acide sur argile de 10 ml/g.

Nous donnons dans le tableau 16 les rapports molaires silice sur alumine ainsi que les surfaces spécifiques des produits extraits, en fonction de la concentration de l'acide.

Tableau 16 : Attaque acide de l'argile.

a) Montmorillonite de Maghnia.

Essai N°	[H ₂ SO ₄]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _s ^{N₂} (m ² /g)
1	1 N	8	240
2	2 N	13	280
3	4 N	18	243
4	5 N	22	216
5	7 N	26	180
6	10 N	34	148

On constate que l'on passe par un maximum de surface spécifique, mais que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ continue de croître avec la concentration en acide.

b) Kaolin de Djebel Debagh

Essai N°	[H_2SO_4]	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{S}_s^{\text{N}_2}$ (m ² /g)
1	1 N	2,3	149
2	2 N	3,4	199
3	5 N	9,6	374
4	10 N	34,3	312

En faisant varier les sources de silice et d'alumine décrites ci-dessus, nous avons réalisé des synthèses à partir des matières premières suivantes :

Argile + silice supplémentaire

- argile non calcinée
- argile calcinée 2 h à 800°C
- argile calcinée 2 h à 800°C en présence de carbonate de sodium (50 - 50 % poids.)

Argile attaquée acide

- puis calcinée 2 h à 800°C ou bien
- additionnée de silice supplémentaire.

V - 3 : SYNTHÈSE DE LA ZÉOLITHE ZSM5

V - 3 - 1 : INTRODUCTION

La synthèse, initialement rapportée, est basée sur la cristallisation hydrothermale de silice (avec éventuellement une source d'aluminium), en présence de soude et de T.P.A. Le milieu réactionnel est constitué par le système $(\text{T.P.A.})_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ avec la teneur en aluminium pouvant tendre vers zéro.

Autour de ces constituants, les chercheurs ont varié les nombreux facteurs que nous avons cités au chapitre II - 1, révélant ainsi une multitude de lois permettant la cristallisation rapide d'une phase pure, dont les cristaux présentent une taille et une morphologie bien définies.

Ce résultat est étroitement lié à l'association des paramètres $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TPA}/\text{TPA} + \text{Na}$. Le tableau 17 donne les domaines de formation préférentiels de la zéolithe ZSM5 selon le brevet US 3.702.886. (Argauer et Landolt, 1972).

Tableau 17

Rapports molaires	Domaines de synthèse de la zéolithe ZSM5	
	larges	préférentiels
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 - 100	10 - 60
OH^-/SiO_2	0,07 - 10	0,1 - 0,8
$\text{TPA}/\text{Na} + \text{TPA}$	0,2 - 0,95	0,3 - 0,9
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	10 - 300	10 - 300
T (°C)	100 - 175	150 - 175
t (h)	6 - 1440	12 - 192

Nos essais ont été réalisés selon le mode opératoire suivant : à une solution aqueuse contenant la quantité de soude et de silice complémentaire, on ajoute, sous forte agitation, une solution de base organique dont le pH est diminué par addition d'acide sulfurique à 98 %. On rajoute alors, en pluie fine, la quantité d'argile nécessaire.

Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation pendant une à deux heures à température ambiante puis laissé mûrir pendant deux jours dans des récipients hermétiquement fermés pour éviter l'adsorption de gaz carbonique de l'air par les ions organiques. La cristallisation est menée à des températures comprises entre 100 et 175°C, pendant des périodes allant de 3 à 15 jours suivant le cas.

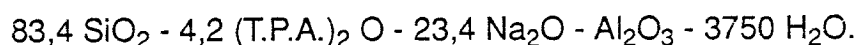
Lorsque la durée est écoulée, le processus de cristallisation est arrêté par un refroidissement brusque des autoclaves à l'eau froide. Les produits de synthèse sont lavés à l'eau distillée, séchés à 110°C puis chauffés à 550°C pendant 8 heures.

Le pourcentage de cristallisation est estimé à partir des pics de diffraction des RX compris entre $2\theta = 22$ et 25° , selon la méthode décrite au paragraphe 1 - 1 du chapitre III.

V - 3 - 2 : INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE

V - 3 - 2 - 1 : Influence de la nature de l'échantillon d'argile utilisé

Cette influence est vérifiée sur le mélange réactionnel suivant :



dans lequel les ions T.P.A. sont apportés par du bromure de tétrapropylammonium et la silice sous forme colloïdale (suspension colloïdale de "Klebosol" (Hoechst) avec un diamètre moyen des particules de 50 nm). Le pH du mélange réactionnel est de 11 environ. La cristallisation est effectuée à 175°C pendant trois jours, sans agitation.

Les résultats des synthèses sont réunis dans le tableau N° 18, à partir duquel nous pouvons faire les constatations suivantes :

1 - la composition du mélange réactionnel ainsi choisie, donne lieu, dans tous les cas, à la cristallisation de la zéolithe Z.S.M.5 avec un pourcentage de cristallinité relativement élevé et sans autre impureté cristalline excepté un peu de quartz dans l'essai N° 4.

2 - Les essais N° 3 et 7 donnent les meilleurs résultats. Ils ont été réalisés respectivement à partir d'argile bentonitique de Maghnia calcinée avec du carbonate, et de kaolin de Djebel Debagh calciné avant et après un lessivage acide.

3 - Les rapports molaires silice sur alumine donnés dans ce tableau, sont ceux calculés par l'analyse chimique. Ils comportent donc également les composés amorphes mélangés éventuellement à la phase cristalline. Ces rapports sont donnés à titre indicatif.

4 - Contrairement aux résultats obtenus au cours de notre étude sur les zéolithes de types A et X (chapitre IV), l'utilisation d'argile bentonitique, non traitée, donne également de bons résultats. Curieusement, le diagramme de diffraction des R.X. du produit synthétisé ne donne pas de raie du quartz qui contaminait l'argile initiale. La figure 25 compare les diagrammes de diffraction des RX des trois premiers essais. Ces diagrammes sont similaires à ceux donnés pour la ZSM5 dans la littérature, avec certains dédoublements caractéristiques. On donne dans le tableau 19 la localisation des pics de diffraction ainsi que leurs intensités relatives.

Tableau N° 18 : Influence de la nature et du traitement de l'argile utilisée

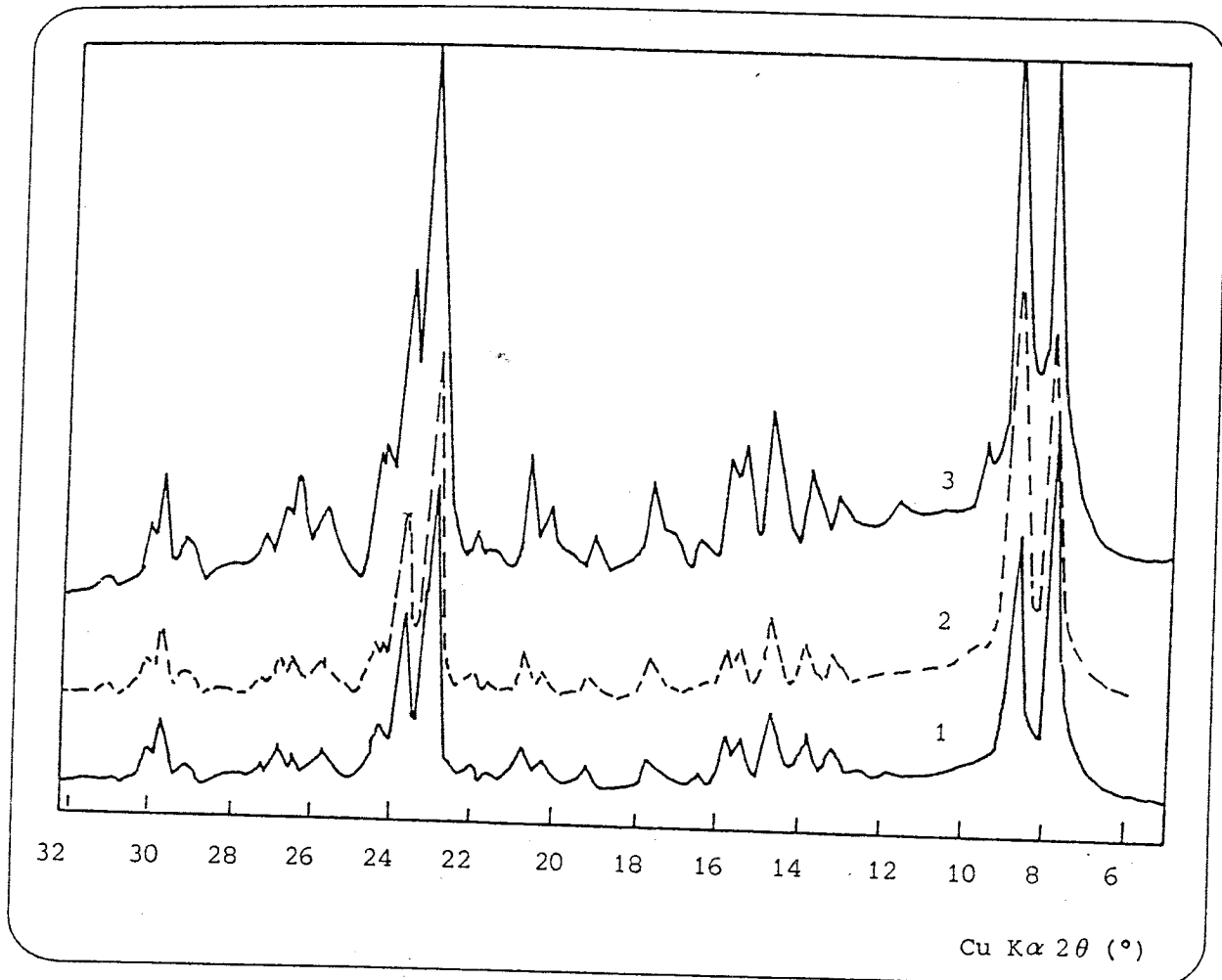
N°	Echantillon d'argile	% cristallinité ZSM5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molaire (produit de synthèse)
1	Smectite Maghnia non traitée	70	55
2	smectite Maghnia calcinée à 800°C	67	65
3	Smectite Maghnia calcinée avec du carbonate	95	80
4	Smectite Maghnia lessivée (HCl 10N)	73	40
5	Kaolin Djebel Debagh non traité	60	62
6	Kaolin Djebel Debagh lessivé (HCl 10N)	70	45
7	Kaolin calciné, lessivé puis recalciné à 600°C	98	65

Tableau 19 : Diagrammes de poudres des échantillons référencés au tableau 18

N° 1		N° 2		N° 3	
d(Å)	I/I ₀ x 100	d(Å)	I/I ₀ x 100	d(Å)	I/I ₀ x 100
11,36	29	11,1	56	11,11	90
10,13	22	10,05	35	9,98	71
9,07	8	9,73	14	9,75	7
7,56	10	7,45	8	6,72	11
6,79	8	6,36	9	5,97	24
6,46	11	6,06	9	5,69	6
6,08	13	5,69	7	5,56	11
5,77	10	5,56	10	5,00	9
5,63	11	4,99	5	4,61	5
5,06	8	4,61	7	4,35	7
4,66	9	4,34	8	4,26	5
4,46	12	4,25	10	3,84	100
4,38	13	4,00	7	3,81(ép)	73
4,04	11	3,84	100	3,74	22
3,88	100	3,82 (ép)	89	3,71	34
3,76	52	3,76	34	3,64	10
3,68	31	3,72	43	3,59	5
3,56	10	3,64	30	3,46	5
3,48	13	3,48	11	3,34	6
3,34	13	3,33	9	3,31	6
3,08	12	3,03	10	3,31	10
3,01	16	2,98	15	2,98	11

Fig. 25: Spectres de diffraction des RX

- (1) essai N° 1 }
(2) essai N° 2 } Tableau 18
(3) essai N° 3 }



Les courbes d'analyse thermique différentielle sont représentées sur les figures 26 a et 26 b pour les essais 2 et 3 du tableau 18 respectivement.

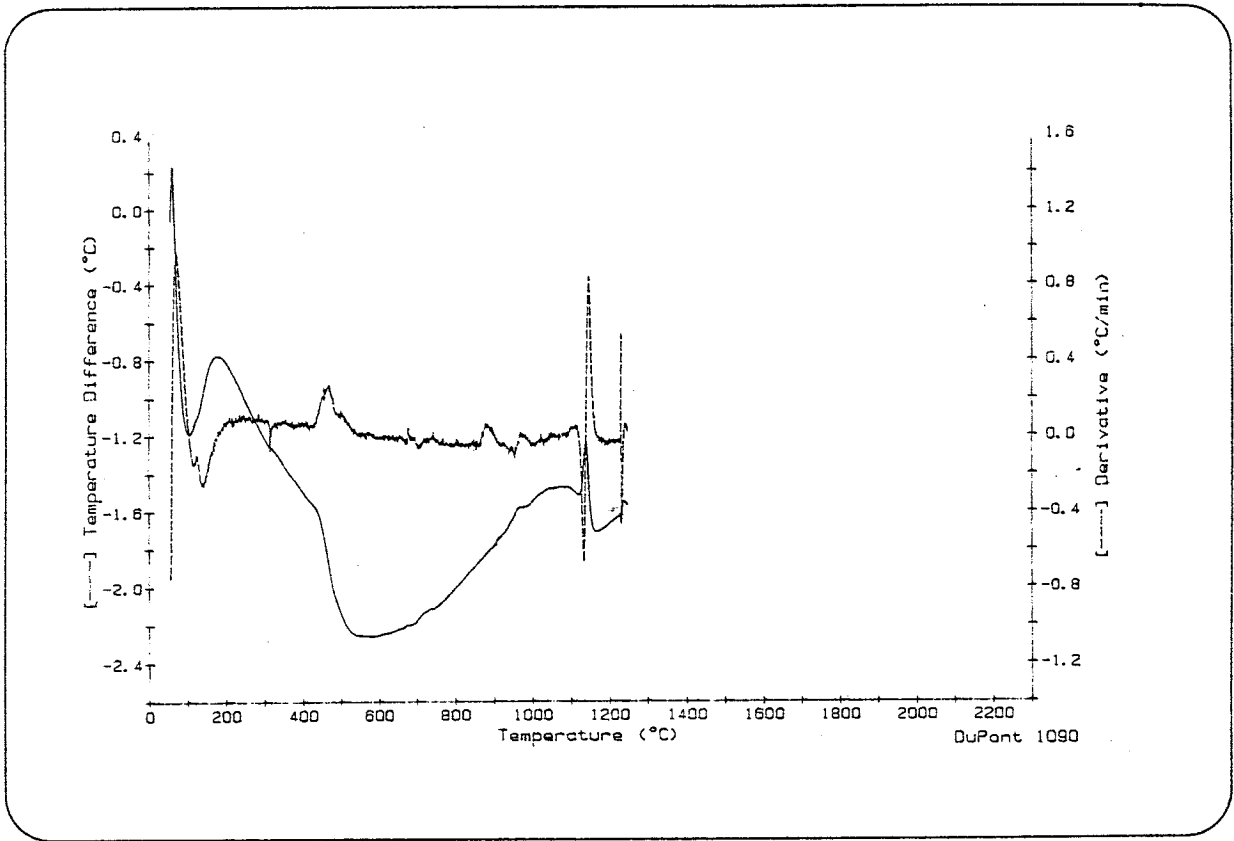
Dans le cas de la zéolithe préparée à partir d'argile calcinée en présence de carbonate (fig. 26 b), la courbe révèle que la température de recristallisation de la charpente zéolithique est supérieure à 1200°C.

Pour la zéolithe synthétisée à partir d'argile calcinée seule (fig. 26 a), une recristallisation du réseau semble avoir lieu aux environs de 1130°C (pic exothermique).

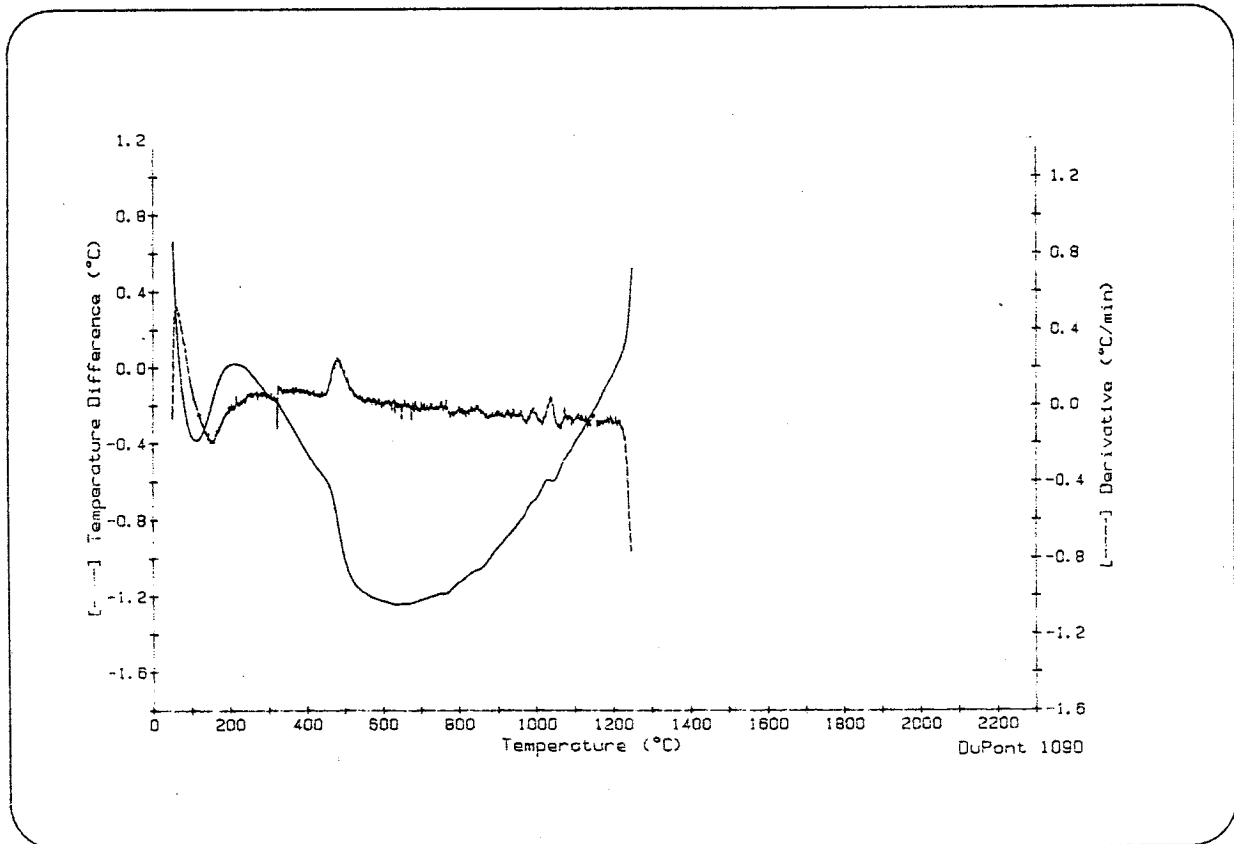
La zéolithe préparée à partir d'argile traitée au carbonate perd moins d'eau. Cela est probablement dû au caractère hydrophobe de la ZSM5 qui augmente avec le rapport silice sur alumine du réseau cristallin (Olson et al., 1980).

Fig. 26 : Diagrammes ATD des zéolithes de type ZSM5 synthétisées

(a) à partir d'argile calcinée seule



(b) à partir d'argile calcinée en présence de carbonate de sodium



V - 3 - 2 - 2 : Effet de la composition du mélange réactionnel

1° Résultats obtenus pour un rapport $\text{TPA}/\text{TPA} + \text{Na} = 0,15$

La figure 27 donne la nature des phases formées en fonction de la composition des différents constituants du mélange réactionnel. Les synthèses représentées dans ce diagramme ternaire, ont été réalisées dans les conditions suivantes : $\text{TPA}/\text{TPA} + \text{Na} = 0,15$ et $\text{H}_2\text{O} = 95 - 98 \%$ (molaire).

Nous avons utilisé de l'argile "smectite" calcinée avec du carbonate de sodium. La température de cristallisation est de 175°C et la durée de 3 jours. Nous pouvons constater que, dans ces conditions de synthèse, nous ne formons de la zéolithe ZSM5 pure que dans les domaines de rapports molaires silice sur alumine élevés, supérieurs à 50.

Dans les domaines plus riches en aluminium, la synthèse de la ZSM5 est plus lente, laissant des phases comme la mordénite ou l'analcime accaparer une bonne part de l'aluminium du mélange réactionnel. La formation de ces espèces réduit le régime de sursaturation nécessaire à la croissance des germes de ZSM5.

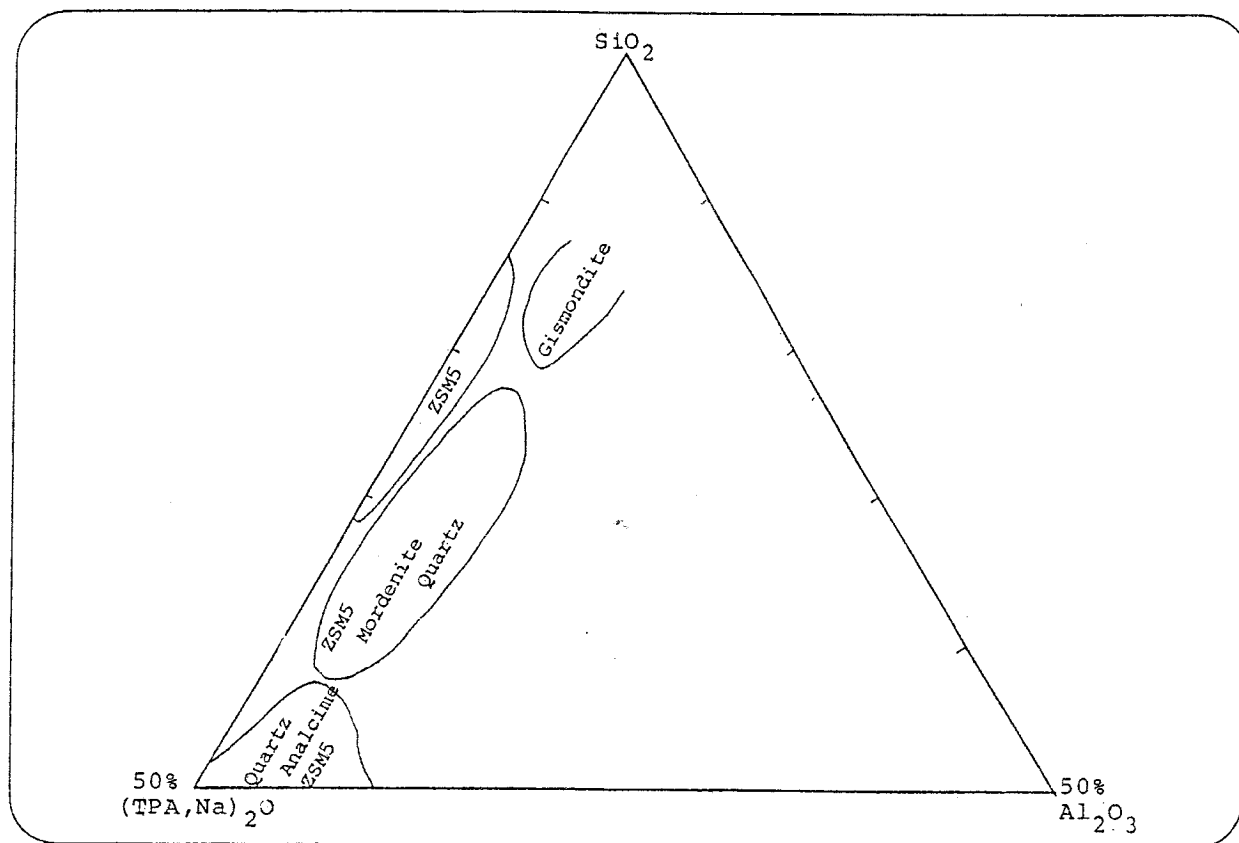
Dans les régions très riches en base, on trouve du quartz en quantité non négligeable associé à de l'analcime. Le quartz provenant probablement de la dissolution de la ZSM5 est très peu soluble en milieu fortement basique.

Au contraire, dans les domaines de mélanges réactionnels faiblement basiques, nous synthétisons de la zéolithe de type gismondite.

Au cours de cette étude, l'évaluation quantitative par diffraction des R.X. a été compliquée par la coexistence de plusieurs phases. Les chevauchements des raies n'ont pas permis de déterminer correctement la quantité de phase ZSM5.

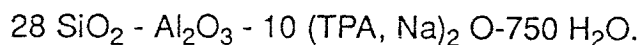
Nous venons de voir que dans les domaines de synthèse riches en aluminium et dans lesquels le rapport $\text{TPA}/\text{TPA} + \text{Na}$ est égal à 0,15, la sélectivité vis à vis de la zéolithe ZSM5 est affaiblie. Nous nous sommes donc proposés de retrouver le rapport $\text{TPA}/\text{TPA} + \text{Na}$ à partir duquel la ZSM5 est obtenue en phase pure.

Fig. 27 : Nature des phases formées pour un rapport TPA/TPA + Na = 0,15



2°) Variation du rapport TPA/TPA + Na dans un milieu riche en aluminium

La figure 28 donne la nature des phases formées en fonction de la composition des mélanges réactionnels réalisés dans les conditions suivantes :

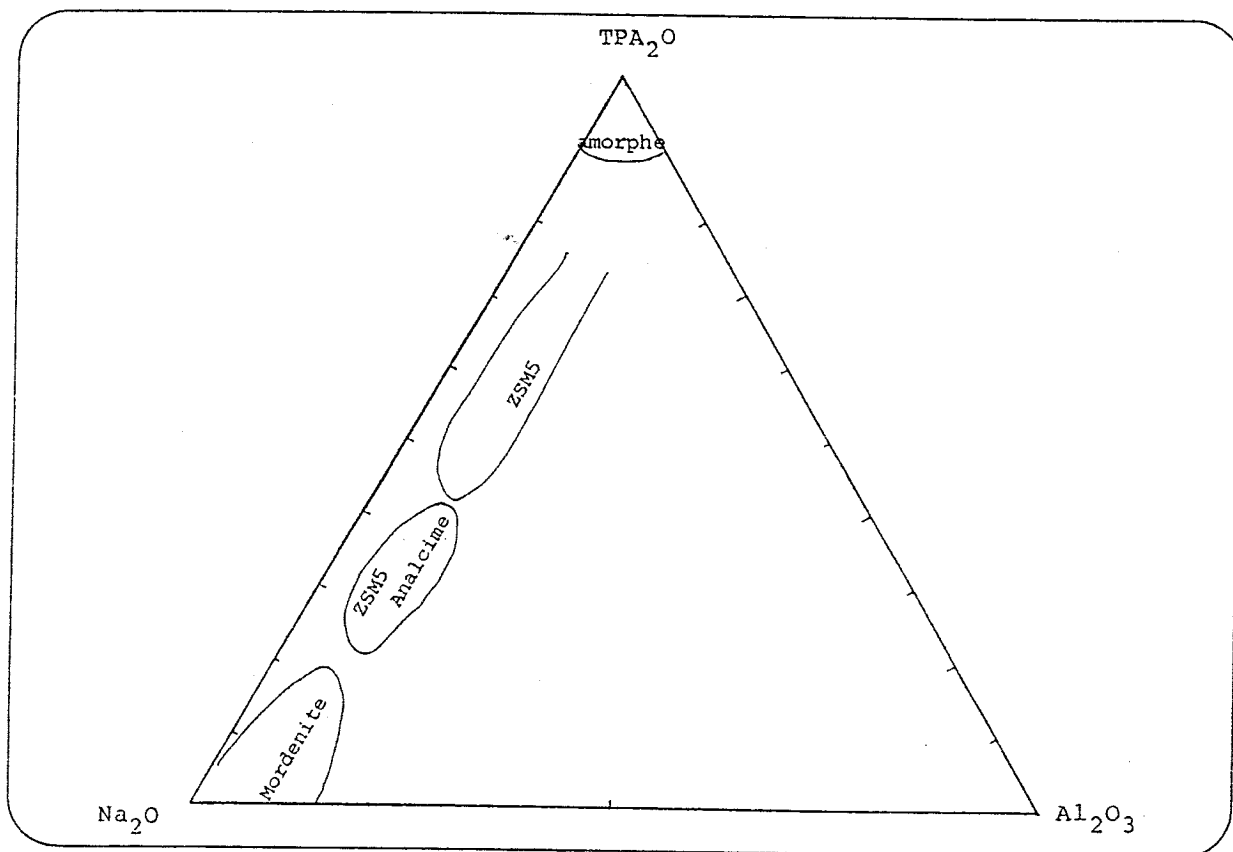


Nous avons ici également utilisé de l'argile bentonitique calcinée en présence de carbonate. La cristallisation est effectuée à 175°C pendant 3 jours.

Les résultats de nos synthèses montrent que la zéolithe ZSM5 n'est obtenue comme phase cristalline pure que pour les rapports TPA/TPA + Na compris entre 0,5 et 0,8 environ.

Pour les rapports inférieurs, on voit réapparaître de l'analcime accompagnant la ZSM5 (les essais cristallisés pendant seulement 24 heures conduisaient plutôt à de la mordenite mais celle-ci a dû se dissoudre avec le temps, laissant la place à l'analcime qui semble se stabiliser dans ces conditions).

Fig 28 : Nature des phases formées en fonction du rapport TPA/TPA + Na



La figure 29 donne les spectres de diffraction des RX des produits obtenus à partir des rapports TPA/TPA + Na égaux à 0,3 et 0,6.

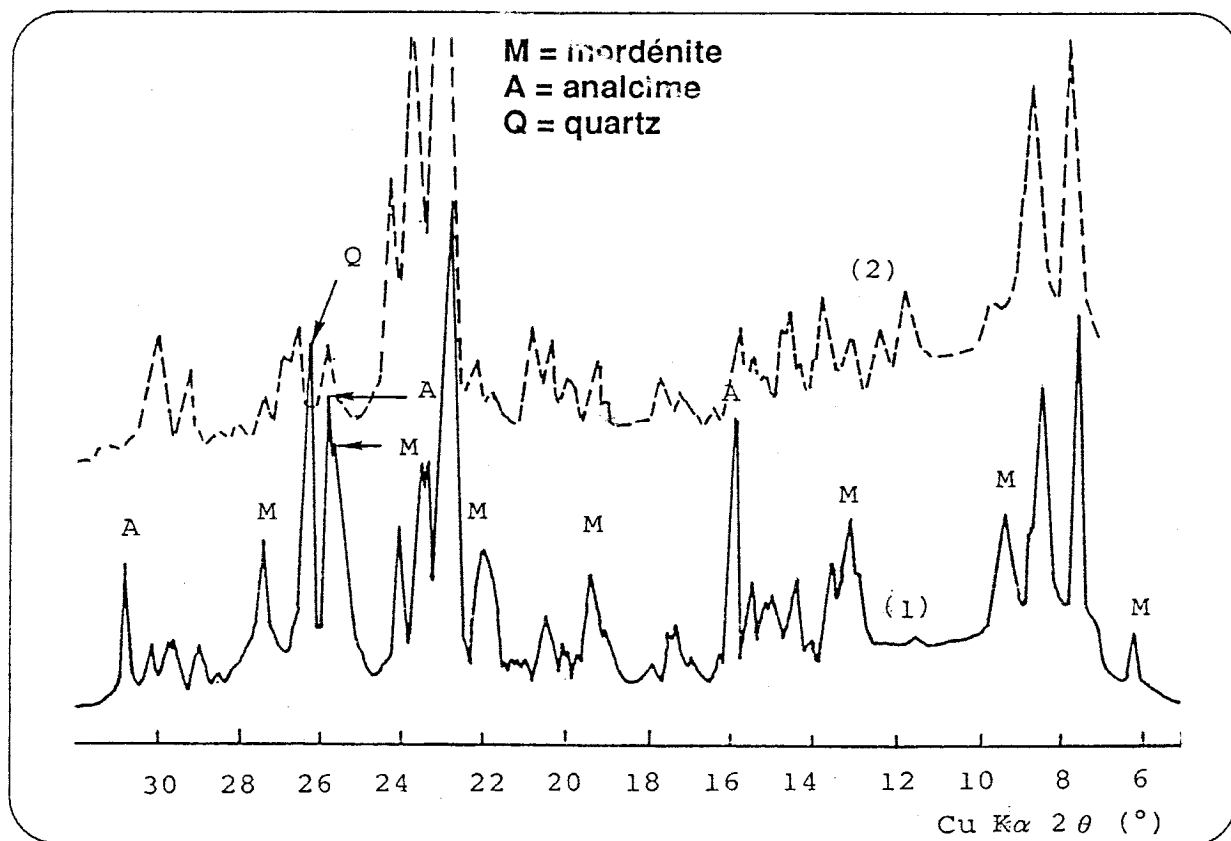
Les milieux riches en sodium nucléant des espèces riches en aluminium, la mordenite est la seule phase cristalline obtenue pour les rapports TPA/TPA + Na inférieurs à 0,3.

Enfin, dans les zones trop riches en ions TPA ($\text{TPA/TPA} + \text{Na} > 0,8$), les produits formés sont amorphes, probablement à cause de l'encombrement stérique.

Fig. 29 : spectres de diffraction des RX

(1) avec TPA/TPA + Na = 0,3

(2) avec TPA/TPA + Na = 0,6



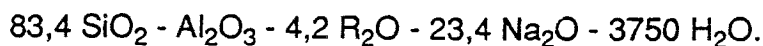
3°) Effet du structurant

Il est maintenant bien établi que la présence dans le milieu de synthèse d'un structurant organique, permet de créer des modules génétiques contenant peu d'aluminium.

Pour la synthèse de la zéolithe de type ZSM5, tous les auteurs s'accordent à dire que l'ion tétrapropylammonium est le plus sélectif. C'est la raison pour laquelle nos synthèses ont été réalisées avec cet ion. Grâce à ses chaînes alkyles, hydrophobes, de 5,97 Å de longueur, il favorise la formation d'une structure basée sur des cycles à cinq tétraèdres. On passe alors de la sélectivité hydrophile favorisée par les cations alcalins qui organisent autour d'eux des aluminosilicates nucléant des espèces riches en aluminium, à une sélectivité hydrophobe engendrant des structures riches en silice.

Bien que la plupart de nos synthèses aient été réalisées à l'aide de bromure de tétrapropylammonium comme structurant, nous avons fait quelques essais de synthèse avec d'autres ions.

Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes : l'argile de type smectite calcinée en présence de carbonate de sodium, 2h à 800°C est utilisée comme source d'aluminium. La cristallisation est effectuée à 175°C, sans agitation, pendant 3 jours, à partir de mélanges réactionnels de compositions :



où R représente un cation de structurant organique. Nous avons utilisé des hydroxydes de tétraméthyle (TMA), tétraéthyle (TEA) et tétrabutyle (TBA) ammonium ainsi que le DABCO (diazabicyclo 2,2,2 octane). A titre de comparaison, nous avons effectué la même synthèse avec l'hydroxyde de tétrapropylammonium au lieu du bromure. Les résultats des synthèses nous ont permis de faire les constatations suivantes.

- les ions TEA et TBA conduisent également à de la ZSM5 en phase pure, sans impureté cristalline.

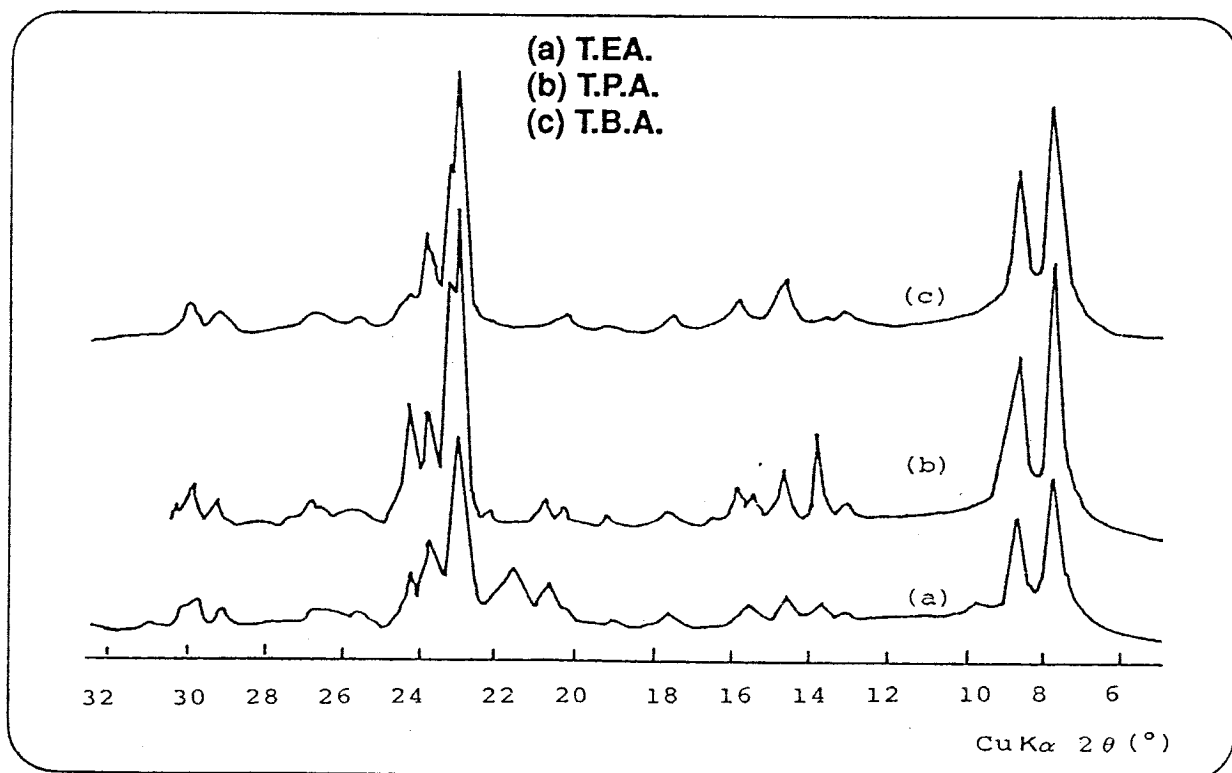
-Avec le TBA, nous formons bien de la ZSM5 et non de la ZSM11. Le diagramme de diffraction des RX donnant les raies (10,0,0) et (0,10,0) dans le domaine $2\theta = 44 - 46^\circ$ (Jablonski et al.,1986)

-Avec le DABCO, la ZSM5 est contaminée par un peu de silice de variété "O" de synthèse.

-Les ions TMA ne permettent pas la synthèse de la zéolithe ZSM5. On a formation d'hydroxysodalite et de quartz.

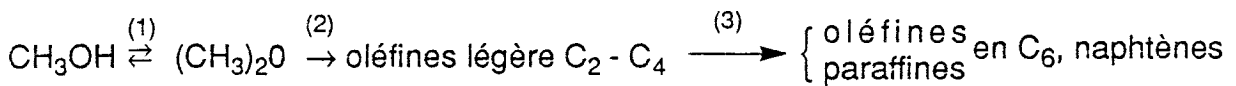
La figure 30 représente les diagrammes de diffraction des RX de quelques uns de nos produits de synthèse.

Fig. 30 : Effet du structurant organique



- Le remplacement du structurant organique par un équivalent de soude donne, dans ces conditions, essentiellement du quartz avec très peu de mordenite.

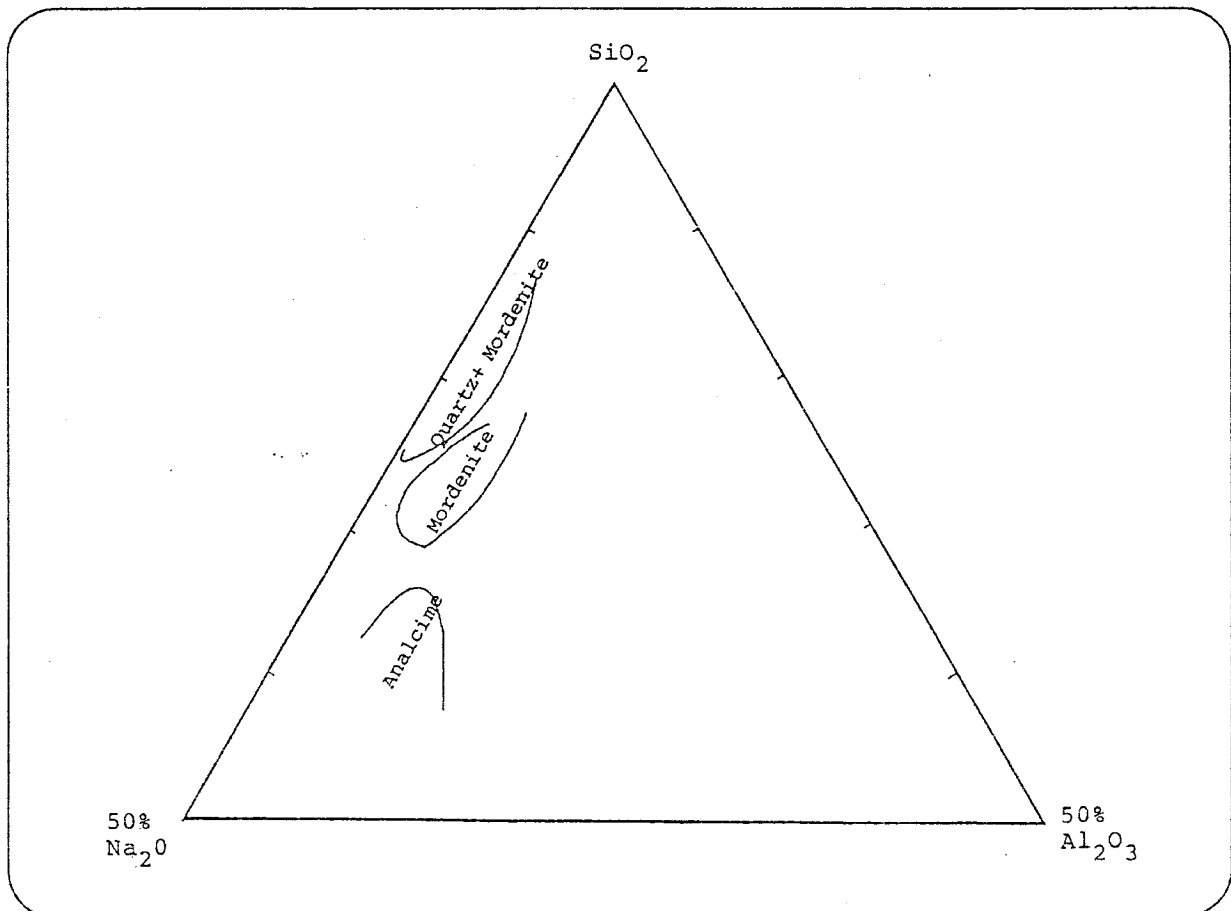
Dans ces systèmes sans structurant organique, nous nous sommes particulièrement intéressés au domaine de formation de la mordenite pure. En effet, la mordenite est très utilisée en catalyse, sous sa forme acide ou encore désaluminée. Pour la conversion du méthanol par exemple, que l'on peut schématiser de la façon suivante :



(Chang et Silvestri, 1977), et pour laquelle la ZSM5 a déjà une remarquable activité catalytique (Chang et Lang, 1977), la mordenite désaluminée est reconnue encore plus sélective vis à vis de la formation d'oléfines légères. Cela serait dû au faible nombre de sites acides qui limiterait les réactions de cyclisation et d'aromatisation par transfert d'hydrogène ainsi que la formation de résidus hydrocarbonés. Ces types de catalyseurs ont une durée de vie plus longue.

En faisant varier les compositions du mélange réactionnel selon la représentation de la figure 31, nous avons localisé le domaine de formation de la mordenite en phase pure. Dans les milieux plus riches en base et en aluminium, on cristallise de l'analcite.

Fig. 31 : synthèses sans structurant organique



4°) Effet de la température de cristallisation.

Les synthèses réalisées dans un milieu riche en silice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$) permettent la cristallisation de zéolithe ZSM5 aussi bien à 175°C, 150°C ou 100°C. Il suffit d'attendre le temps qu'il faut c'est-à-dire 3 jours, 8 jours ou 15 jours respectivement.

A 175°C, si on prolonge le temps de cristallisation, la croissance de quartz est favorisée. Par contre, pour les synthèses réalisées dans les milieux riches en aluminium, la température de 100°C ne permet pas la cristallisation de la zéolithe ZSM5. Cette dernière n'est possible que si le rapport $\text{TPA}/(\text{TPA} + \text{Na})$ est supérieur à 0,65.

V - 3 - 3 : PROPRIÉTÉS DES ZÉOLITHES SYNTHÉTISÉES

V - 3 - 3 - 1 : Morphologie et taille des cristaux

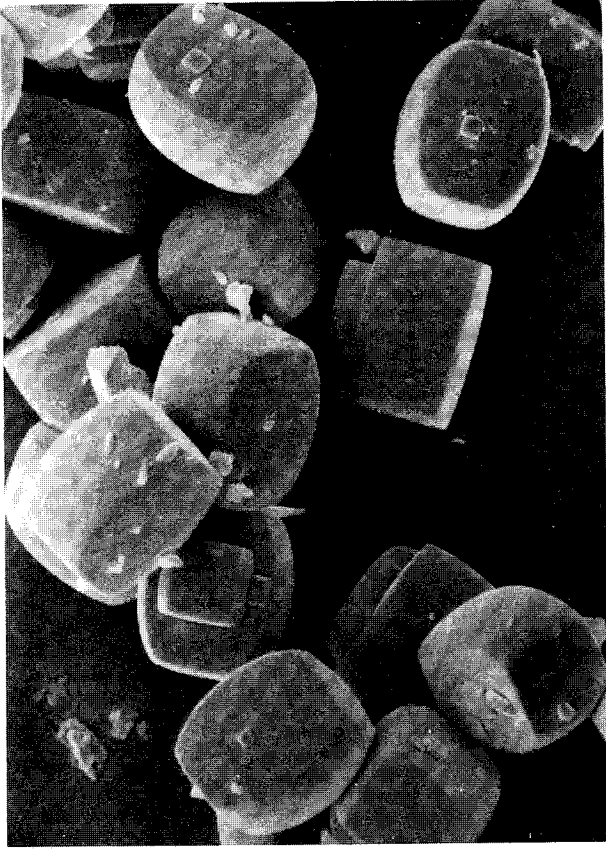
La zéolithe ZSM5 admet pour structure une maille orthorhombique de paramètres $a = 20,1 \text{ \AA}$; $b = 19,9 \text{ \AA}$ et $c = 13,4 \text{ \AA}$ et comme groupe spatial Pnma (Kokotailo et al., 1978).

La taille et la morphologie des cristaux de cette zéolithe dépendent de nombreux facteurs tels que la composition du mélange réactionnel et la nature des différents constituants.

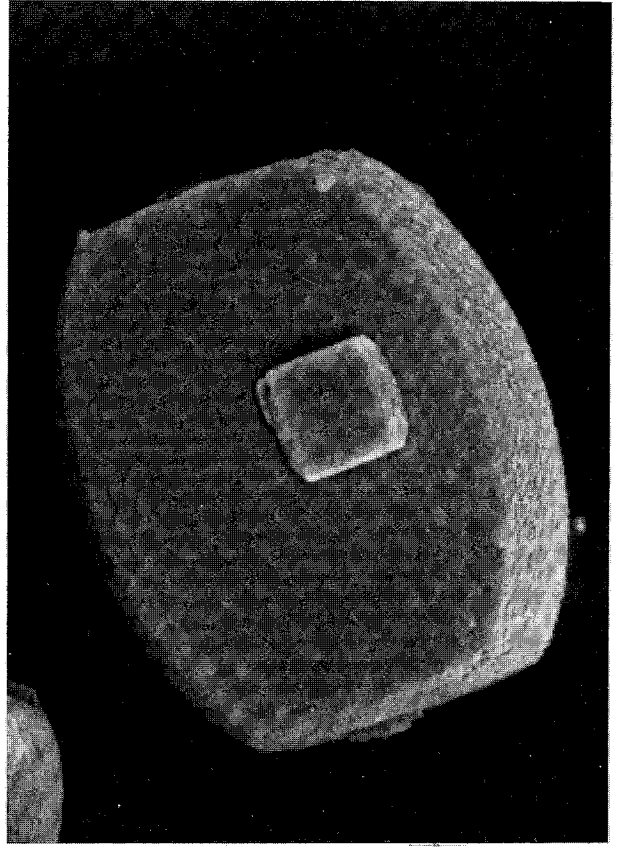
Dans notre système réactionnel ($83,4 \text{ SiO}_2 - 4,2 \text{ TPA}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 23,4 \text{ Na}_2\text{O} - 3750 \text{ H}_2\text{O}$) de rapport $\text{TPA}/(\text{TPA} + \text{Na})$ relativement bas, nous avons comparé les tailles et les faciès cristallins des zéolithes synthétisées au bout de 3 jours à 175°C.

La planche 4 (a) fait référence à des cristaux obtenus à partir d'argile de type smectite, simplement calcinée. Ils ont une forme régulière et homogène, avec de toutes petites macles. Les cristaux isolés ont des faces bien définies dont les dimensions approximatives sont : $7,2 \times 5,5 \times 3,7 \text{ \mu m}$.

Planche 4.



5 μ m

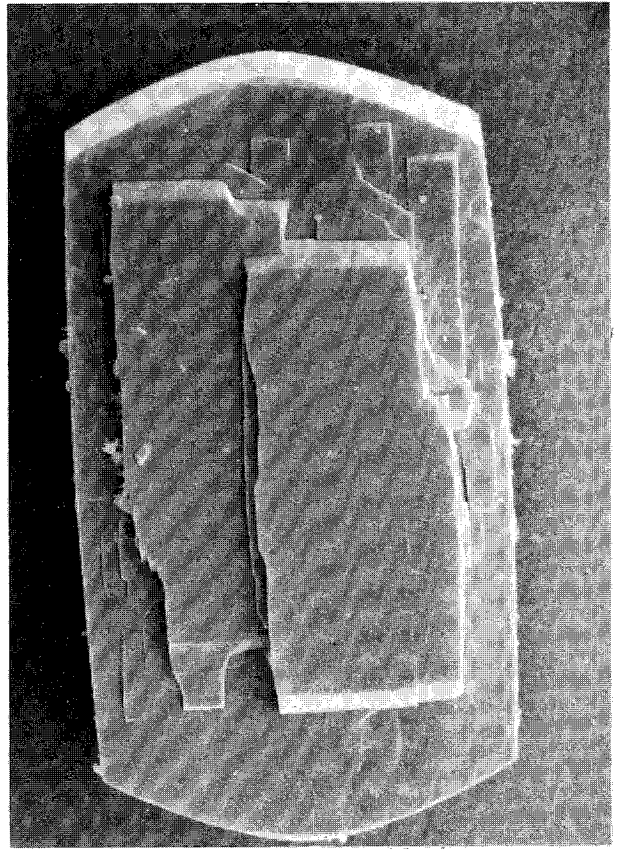


1 μ m

(a) ZSM5 à partir d'argile de Magnhia



20 μ m



5 μ m

(b) ZSM5 à partir du mélange (argile + Na₂CO₃) calciné

Ils sont plus gros que ceux obtenus à partir de produits purs commerciaux, synthétisés dans les mêmes conditions (1 à 3 μm). Cela est probablement dû à la diffusion de l'aluminium dans la solution, qui réduit la vitesse de nucléation.

Le faciès de la zéolithe ZSM5 synthétisée à partir de kaolin dans les mêmes conditions, n'est pas fondamentalement différent.

Par contre, la morphologie des cristallites de ZSM5 issus d'argile de type smectite calcinée en présence de carbonate de sodium (50 - 50 % poids), présente des différences notables.

Les cristaux se présentent sous la forme de prismes orthorhombiques, allongés, allant parfois par paires et de dimensions élevées (40 x 22 x 11,2 μm) (planche 4 b).

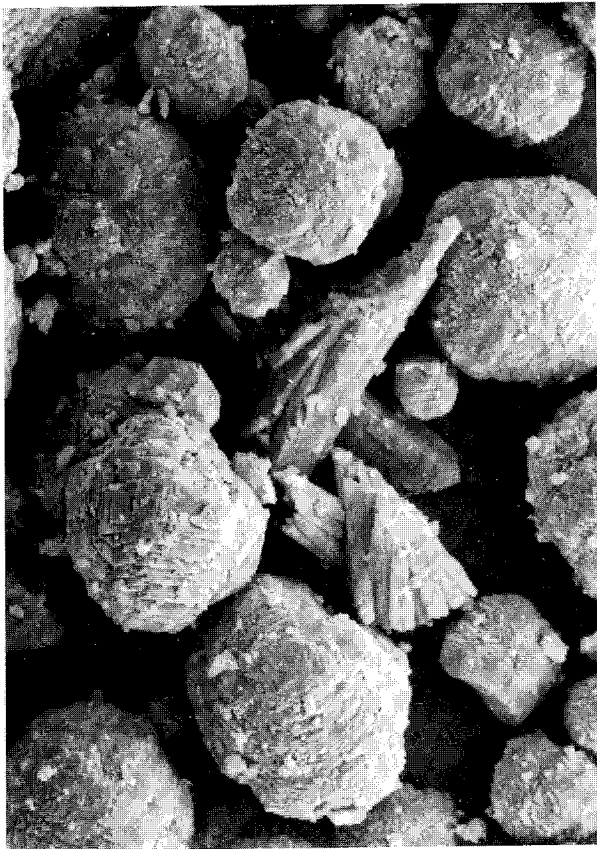
Ce résultat peut présenter un grand intérêt pour certaines applications en adsorption et en catalyse, notamment lorsqu'on recherche des catalyseurs ayant moins de surface externe active et plus de volume accessible (Chen et al., 1988).

Le remplacement dans le système réactionnel du bromure de tétrapropylammonium par l'hydroxyde correspondant, aboutit à la formation de cristaux de forme ovale, maclés, qui semblent avoir subi des intercroissances de disques successifs (planche 5 a). Ils sont moins gros (13 x 11 μm) environ. On remarquera la présence, quoique rare, de cristaux de type mordénite, non décelables aux RX.

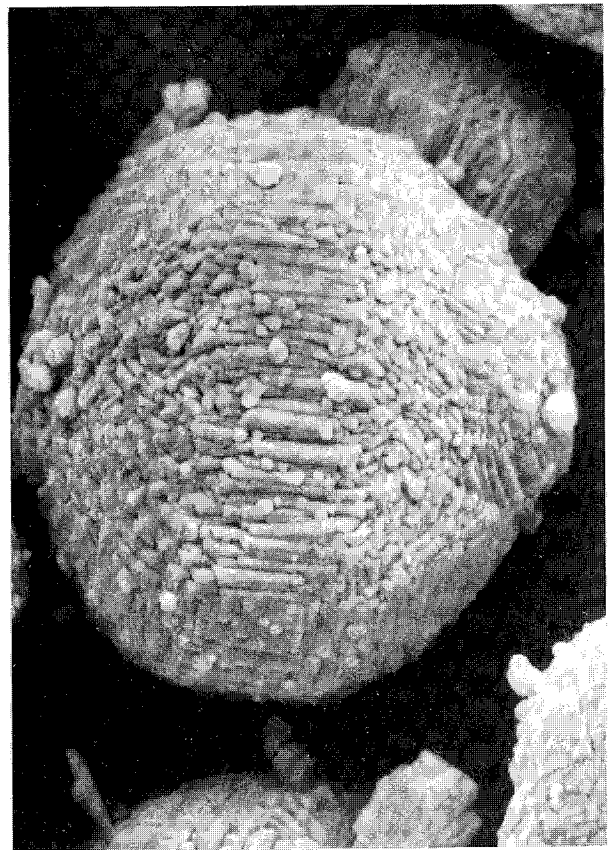
La planche 5 b représente la morphologie de la zéolithe synthétisée quand le structurant organique utilisé est le DABCO. Les cristaux sont très allongés et présentent les dimensions approximatives suivantes : 23 x 12 x 8 μm . Ils sont parsemés d'agrégats sphérulitiques de microcristaux de silice.

Les cristaux de mordénite synthétisée dans le mélange réactionnel : $28 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \text{Na}_2\text{O} - 750 \text{H}_2\text{O}$, ont le faciès cristallin représenté sur la planche 5 c. La mordénite se présente sous la forme d'agrégats de longs prismes de 40 x 5 μm environ.

Planche 5

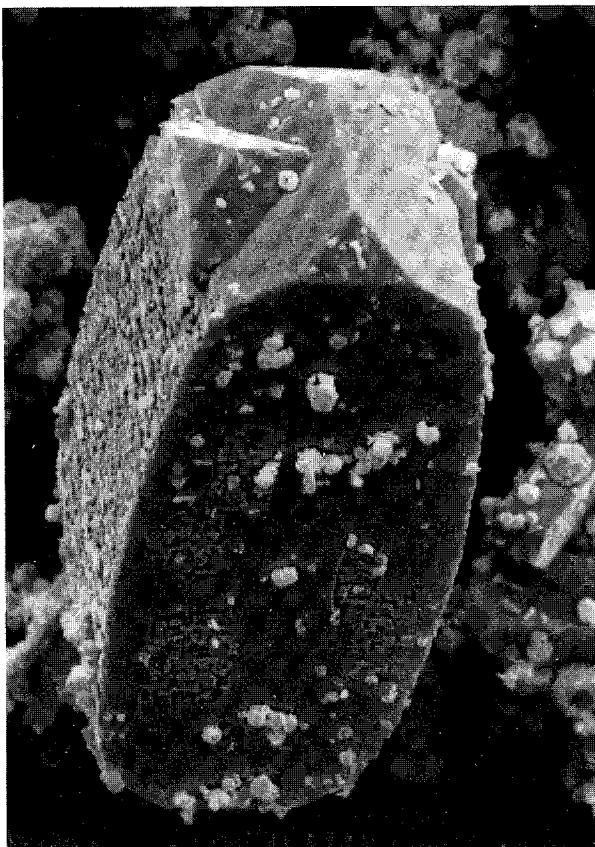


5 μ m



2 μ m

(a) ZSM5 (avec le TPAOH)



5 μ m

(b) ZSM5 (avec le DABCO)



5 μ m

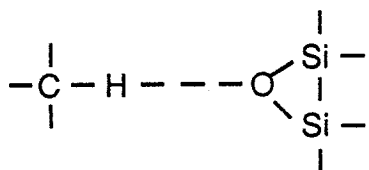
(c) Mordénite

V - 3 - 3 - 2 : Propriétés d'adsorption

La ZSM5 possède des propriétés d'adsorption et de diffusion particulières du fait de la taille intermédiaire de ses canaux. Elle adsorbe très facilement les molécules de diamètre inférieur à 6,0 Å, plus difficilement celles de diamètre moyen de 6,9 Å, (ortho et métaxylène, naphthalène...) et refuse complètement celles de diamètre supérieur à 7,8 Å comme le 1,3,5 triméthyl benzène.

Il est maintenant bien reconnu que les zéolithes très riches en silice sont hydrophobes tandis que celles riches en aluminium présentent une grande affinité pour l'eau (Olson et al., 1980). Cette hydrophobicité augmente linéairement avec l'accroissement du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Nakamoto et Takahashi, 1982).

La ZSM5 adsorbe fortement les n paraffines de masses élevées ce qui explique l'efficacité de ce produit pour le déparaffinage des coupes lourdes où la sélectivité du catalyseur s'exerce essentiellement sur ces molécules. La ZSM5 adsorbe également plus rapidement le paraxylène que le benzène. Toutes ces préférences sont expliquées par des forces d'interaction dûes aux hydrogènes du groupement méthyle :



Avant de procéder aux essais d'adsorption, nous avons converti les échantillons de zéolithes sodiques, sous leur forme acide. Nous avons réalisé l'échange d'ions à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium 1 M à 80°C. Après trois échanges successifs, séparés par un lavage et séchage à 130°C, la forme acide est obtenue par calcination de la zéolithe à 650°C pendant trois heures.

Le n hexane, dont le diamètre (largeur de Pauling) est d'environ 5,0 Å (Breck, 1974) est bien adsorbé par la zéolithe de type ZSM5 dont le diamètre de pore moyen est de 6,0 Å environ. Nous l'avons donc choisi comme adsorbat.

Nous avons réalisé nos essais avec des échantillons préalablement dégazés à 350°C sous un vide d'environ 10^{-3} Torr. Nous avons ensuite effectué les adsorptions sous une pression relative de 0,3. Le tableau N° 20 rassemble les valeurs obtenues, données en pourcentages en poids d'adsorbat par rapport à la zéolithe calcinée. Nous donnons uniquement les résultats des essais représentés dans le tableau N° 18 et qui reflètent l'influence de la nature et du traitement de l'argile utilisée.

**Tableau 20 : Adsorption sur les produits des synthèses référencées au tableau 18
(% poids/zéolithe calcinée)**

essai N°	H ₂ O	n hexane	cyclohexane
1	8,5	8,3	1,1
2	8,0	8,5	1,0
3	6,0	7,1	0,8
4	8,2	8,1	1,05
5	5,9	7,0	0,75
6	8,1	8,0	1,03
7	9,0	10,5	1,9
ZSM5 commerciale SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 65 (1- 10 μm)	10	12,3	2,2

Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux de l'adsorption de cyclohexane et de vapeur d'eau.

Les faibles quantités de cyclohexane adsorbées, comparées à celles du nhexane sont dûes à son diamètre (ou largeur de Pauling) qui est de 6,7 Å (Breck, 1974) pour des diamètres de pore moyen de 6,0 Å pour la zéolithe ZSM5.

Le pourcentage d'adsorption d'eau varie selon les prévisions ; il diminue lorsque le rapport SiO₂/Al₂O₃ de l'échantillon augmente.

Par contre, nous avons été surpris par les quantités plus faibles adsorbées par l'échantillon N° 3, obtenu à partir d'argile traitée au carbonate et qui pourtant présente une bonne cristallinité.

Ce résultat ne peut s'expliquer que par la taille importante des cristaux synthétisés au cours de cet essai. En effet, le volume interne accessible à l'adsorbat par unité de masse de zéolithe est plus petit lorsque les cristaux sont plus gros

L'échantillon N° 7, obtenu à partir de kaolin calciné, lessivé à l'acide puis recalciné, présente des propriétés d'adsorption voisines de celles de la zéolithe commerciale.

DEUXIEME PARTIE :

**PRÉPARATION DE SILICES POREUSES PAR ATTAQUE
ACIDE "D'INOSILICATES"**

INTRODUCTION

De nombreux silicates peuvent être chimiquement modifiés, donnant des produits plus intéressants pour certaines applications industrielles (supports catalytiques, charges, adsorbants).

La décomposition des silicates par attaque acide est une méthode classique de traitement.

Elle dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- la structure des silicates
- la nature des cations métalliques présents
- la nature de l'acide de lixiviation
- les facteurs minéralogiques (cristallinité, impuretés, taille des particules,...)
- la température...

L'influence des facteurs structuraux sur la réactivité des silicates est très importante. Les silicates ortho, pyro et cyclo sont généralement plus susceptibles de réagir que les silicates plus polymérisés. De même, les silicates en chaînes seront plus réfractaires à l'attaque que ceux en feuillets. Cet ordre correspond normalement à l'accessibilité relative des cations métalliques dans la structure cristalline.

Dans la classification des silicates proposée par Berry et Mason (1959) (voir introduction générale) nous nous sommes intéressés à la classe des "inosilicates".

Parmi les "inosilicates", les pyroxènes seront plus réactifs que les amphiboles à cause du rapport cation/Si qui y est plus élevé à l'intérieur des chaînes silicatées. Ce rapport est en effet de 1 : 1 pour les pyroxènes et de 7 : 8 pour les amphiboles. Les cations sont alors moins protégés par les tétraèdres de silice et donc plus exposés aux attaques.

La nature du cation métallique influence la réactivité du silicate ; la stabilité de ce dernier est en effet liée à la force de la liaison O - métal.

La dissolution des silicates peut également être limitée par la nature des anions des acides.

Dans un premier temps, nous avons étudié des silicates à chaînes simples comme les pyroxénoïdes ou les pyroxènes puis dans une seconde partie, les amphiboles (silicates à tétraèdres en rubans). Le tableau N° 21 rassemble les produits utilisés.

Tableau n° 21 : Nature des échantillons utilisés

Minéral	Type	Formule
Wollastonite	pyroxénoïde	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$
Diopside	pyroxène	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$
Enstatite	orthopyroxène	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$
Trémolite	amphibole	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$
Amosite	amphibole	$(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$
Crocidolite	amphibole	$\text{Na}_2\text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_3 [\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$

Les échantillons ont été broyés et tamisés à environ 50 μm . Leur évolution en fonction de l'attaque acide a été suivie par :

- diffraction des R. X.
- dosage de cations métalliques
- isothermes d'adsorption de l'azote (à 77K)
- adsorption de vapeur d'eau et de vapeurs organiques.

Pour chacun des minéraux, nous avons d'abord étudié l'influence des conditions expérimentales du traitement acide sur les propriétés des produits résultants. Une série d'expériences préliminaires, effectuées en faisant varier systématiquement :

- la quantité de produit
- le volume de la solution d'acide
- la nature et la normalité de la solution d'acide
- le temps d'attaque
- la température du système et
- l'agitation.

a permis de trouver les conditions dans lesquelles les produits de la réaction ont la porosité la plus grande.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : dans un flacon contenant la solution d'acide à la température désirée, on introduit une quantité choisie de minéral.

Pour les expériences menées à la température d'ébullition et avec agitation, on utilise un erlenmeyer ou un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Une fois le temps de contact écoulé, le récipient est refroidi dans un bain de glace et la solution séparée de la partie solide par centrifugation. Le produit de l'attaque est alors lavé à l'eau puis séché à 110°C. La cristallinité du produit est estimée par diffraction des R.X. et son état de surface par adsorption d'azote à 77 K.

CHAPITRE VI

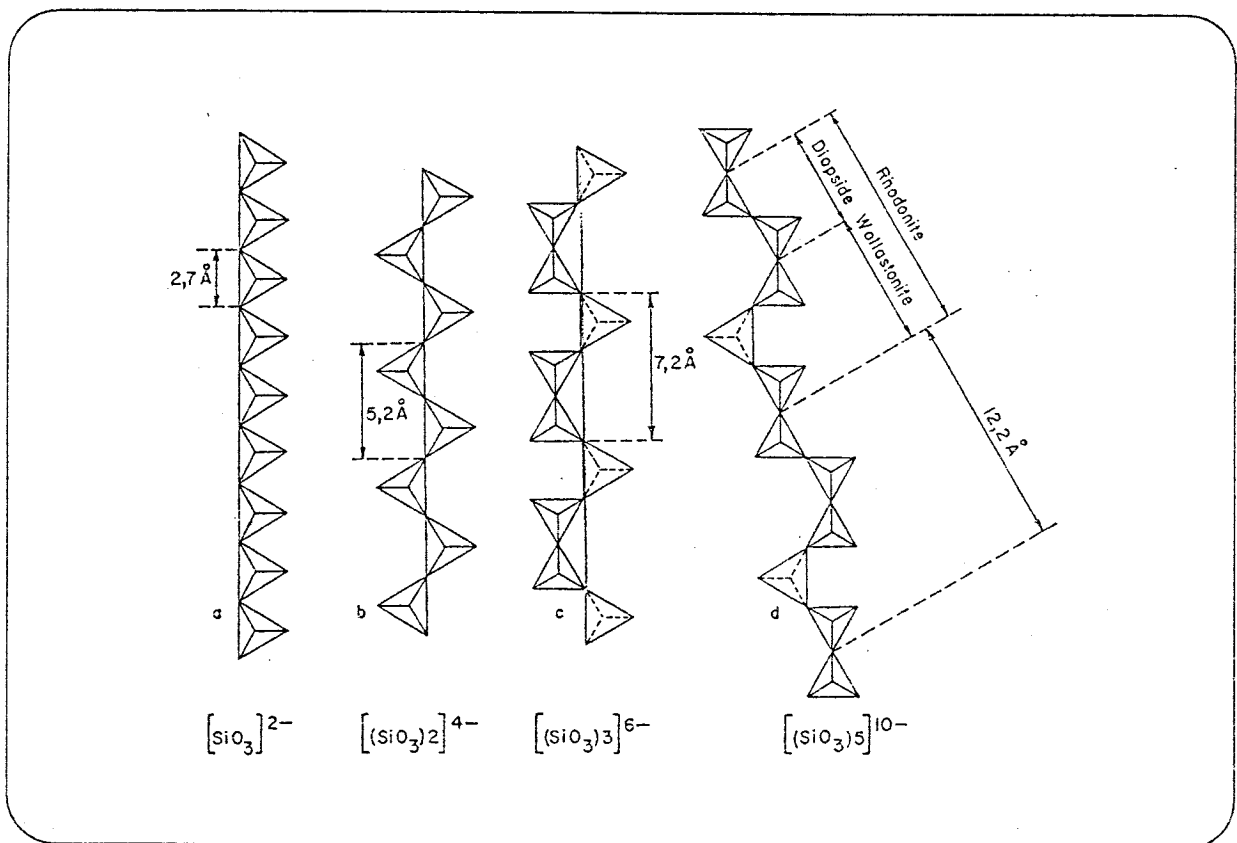
ATTAQUE ACIDE DE SILICATES DE TYPES "PYROXÈNE" ET "PYROXÉNOÏDE"

VI - 1 : INTRODUCTION

Dans ces silicates à tétraèdres en chaînes simples, l'allure géométrique de la chaîne dépend de sa période.

La figure N° 32 représente l'allongement de chaînes de période 1 à 5 tétraèdres (d'après Kern et Bolfa, 1962).

Fig. 32 : Inosilicates en chaînes simples



Les cristaux ayant ce type d'arrangement, sont tous allongés selon la direction de la chaîne.

VI - 2 : LA WOLLASTONITE

VI - 2 - 1 : INTRODUCTION

La wollastonite $\text{Ca}_3 [(\text{SiO}_3)_3]$ est un pyroxénoïde constitué de chaînes infinies à période triple de 7,2 Å. C'est un constituant banal des roches calcaires lorsque celles-ci sont métamorphisées. La structure du produit naturel consiste en deux formes cristallines :

La wollastonite triclinique et la parawollastonite monoclinique. La structure de la parawollastonite est également composée de longues chaînes d'anions silicates et la différence entre les deux structures dépend uniquement d'une modification dans l'alignement des chaînes ou "packing".

En effet, les polyèdres (CaO_n) sont interfixés entre les chaînes de silice de manière différente.

L'échantillon de wollastonite dont nous disposons provient des Etats-Unis (Drum Valley, Tulare Co., California). Il contient environ 22,60 % de silicium, 31,87 % de calcium et 0,5 % de fer. Le rapport molaire Si/Ca est égal à 0,98 environ. Sa surface spécifique est très faible, environ 3 m²/g (B.E.T. à l'azote).

VI - 2 - 2 : RÉSULTATS DE L'ATTAQUE ACIDE

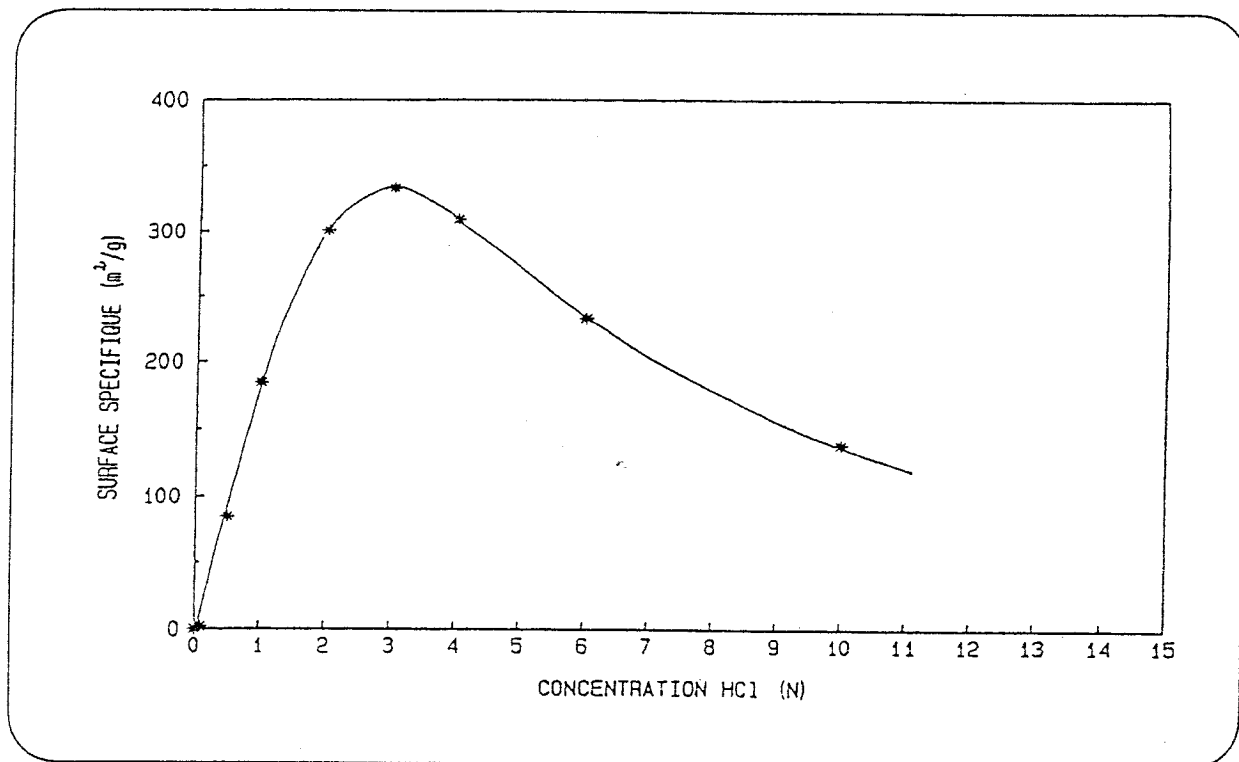
La figure 33 rend compte de l'influence des conditions expérimentales sur la surface spécifique du produit résultant de l'attaque.

VI - 2 - 2 - 1 : Influence de la concentration de l'acide

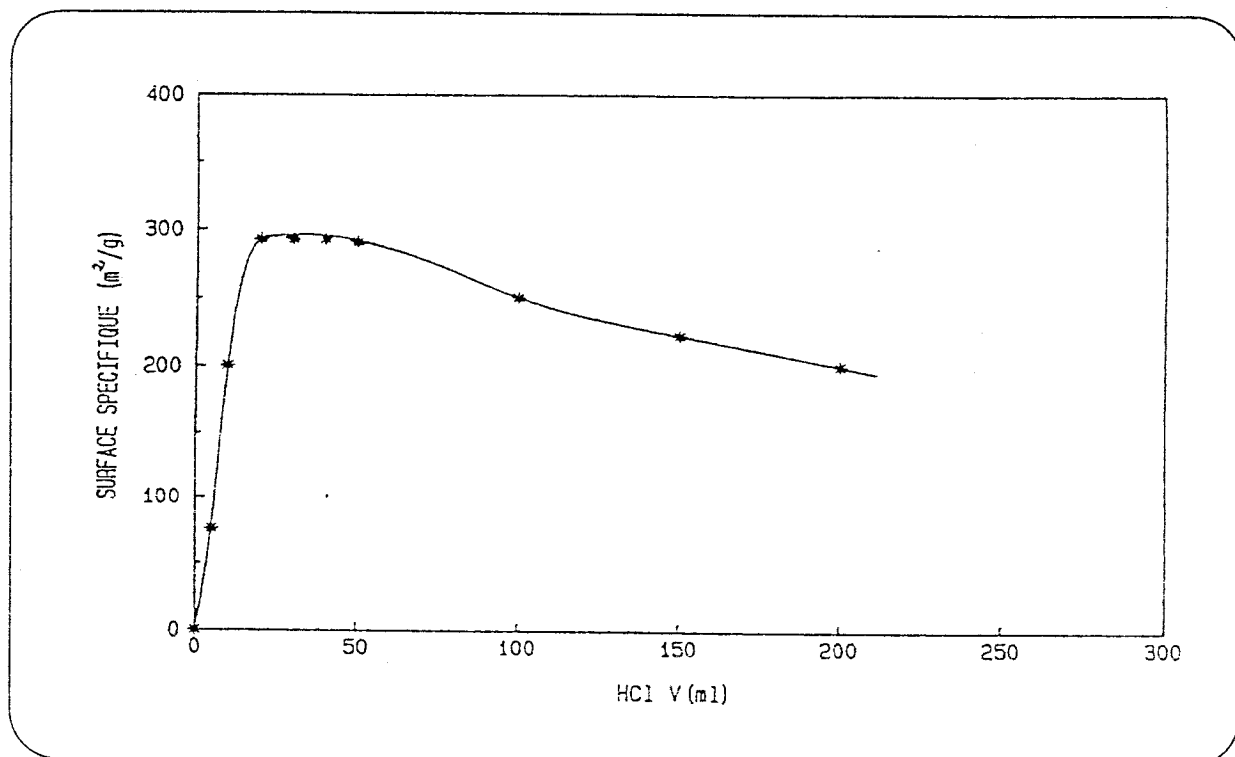
La variation de la surface spécifique en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique est illustrée par la figure 33 (a). Nous pouvons constater que la surface spécifique de la wollastonite, qui était pratiquement nulle dans le produit naturel, atteint des valeurs très élevées. Elle passe par un maximum pour la concentration 3 N. Pour cette série d'expériences, nous avons engagé 2 g de wollastonite dans 20 ml d'acide, pendant 2 h d'agitation à 23°C.

Figure 33 : variation de la surface spécifique de la wollastonite

(a) en fonction de la concentration d'acide



(b) en fonction du volume d'acide



VI - 2 - 2 - 2 : Influence du volume de l'acide

Nous avons fait varier le volume de la solution d'acide, en maintenant la masse de la prise d'essai toujours égale à 2 grammes et la température à 23°C avec un temps d'attaque d'une heure. L'allure de la courbe de la figure 33 (b) montre un maximum entre les volumes 20 à 50 ml d'acide.

En nous limitant à un volume de 20 ml pour continuer nos investigations, nous avons étudié l'influence du temps de contact.

VI - 2 - 2 - 3 : Influence du temps de contact

La figure 33 (c) montre combien la réaction de la wollastonite à l'acide est rapide au départ. En effet, dès le premier quart d'heure, à température ambiante, la surface spécifique atteint une valeur très élevée. Au bout de 3 jours et même 11 jours d'attaque, cette surface garde sa valeur élevée ($\approx 500 \text{ m}^2/\text{g}$).

VI - 2 - 2 - 4 : Influence de la température

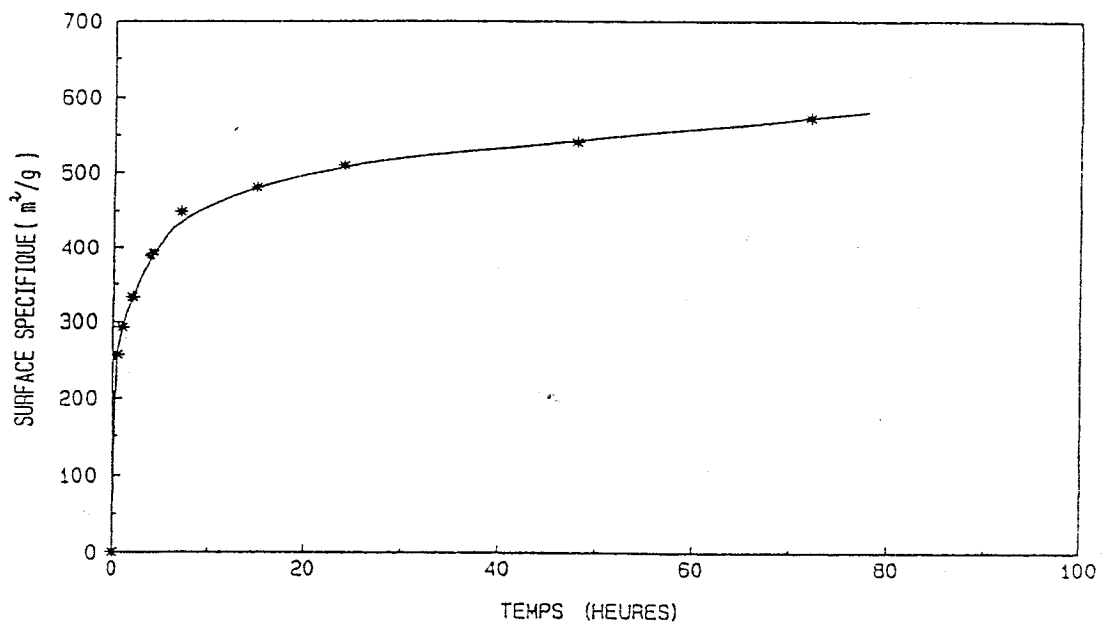
Etant donnée la bonne réactivité de la wollastonite, nous l'avons traitée essentiellement à température ambiante. Cependant, afin d'avoir une idée sur l'évolution de la surface spécifique avec la température d'attaque, nous avons fait quelques essais, à 40, 70 et 100°C, qu'illustre la figure 33 (d).

Bien qu'à 20°C, le produit atteint déjà une valeur de surface spécifique élevée, il semble que l'augmentation de la température favorise la réaction. Cependant, la prolongation du contact à 100°C entraîne une chute de la surface spécifique.

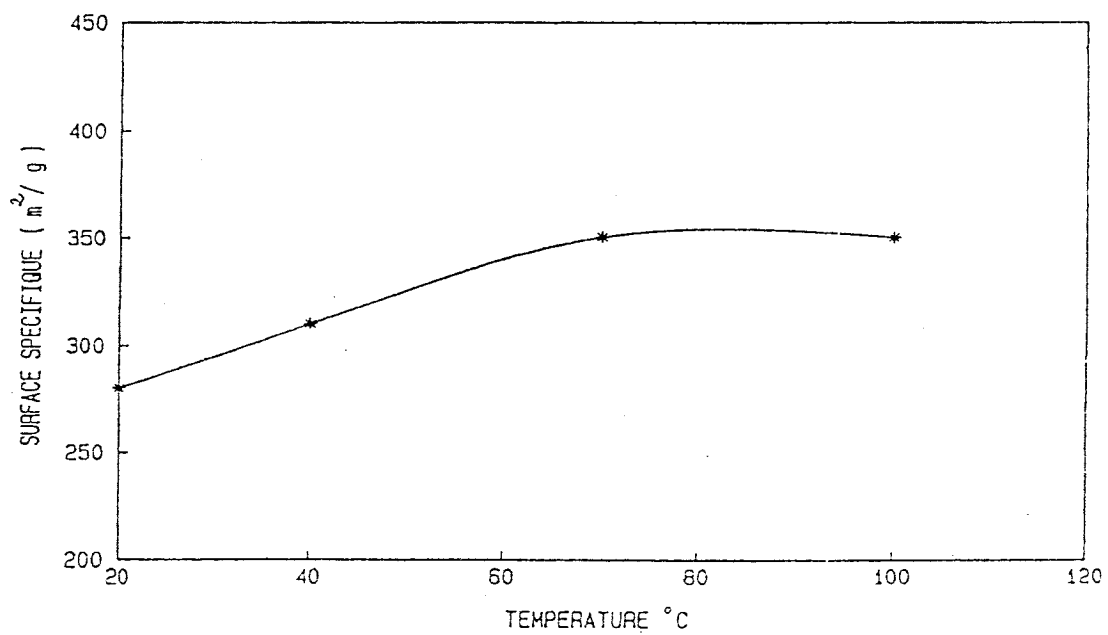
VI - 2 - 2 - 5 : Influence de la nature de l'anion de l'acide

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, le choix de l'acide est important. En effet, nous avons constaté que l'acide nitrique donne des résultats un peu moins bons. Cela est probablement dû à la taille, plus grosse, de l'anion NO_3^- par rapport à l'anion Cl^- .

(c) en fonction de la durée de l'attaque



(d) en fonction de la température



La wollastonite étant un silicate de calcium, l'utilisation de l'acide sulfurique est gênante à cause de la formation de sulfate de calcium peu soluble. La structure de la wollastonite est bien attaquée mais il est impossible de déterminer la surface spécifique du produit. On trouve une valeur faible, à cause du sulfate de calcium qui se dépose et bouche progressivement les pores formés au cours du lessivage acide.

Nous n'avons réussi à déterminer la surface spécifique de la wollastonite attaquée qu'après l'avoir débarrassée du sulfate superficiel par un lavage à l'aide d'une solution concentrée de chlorure de sodium.

Par la suite, nous avons donc utilisé essentiellement l'acide chlorhydrique pour effectuer nos attaques.

VI - 2 - 3 : ÉTAT DE SURFACE DES PRODUITS DE L'ATTAQUE ACIDE

VI - 2 - 3 - 1 : Introduction

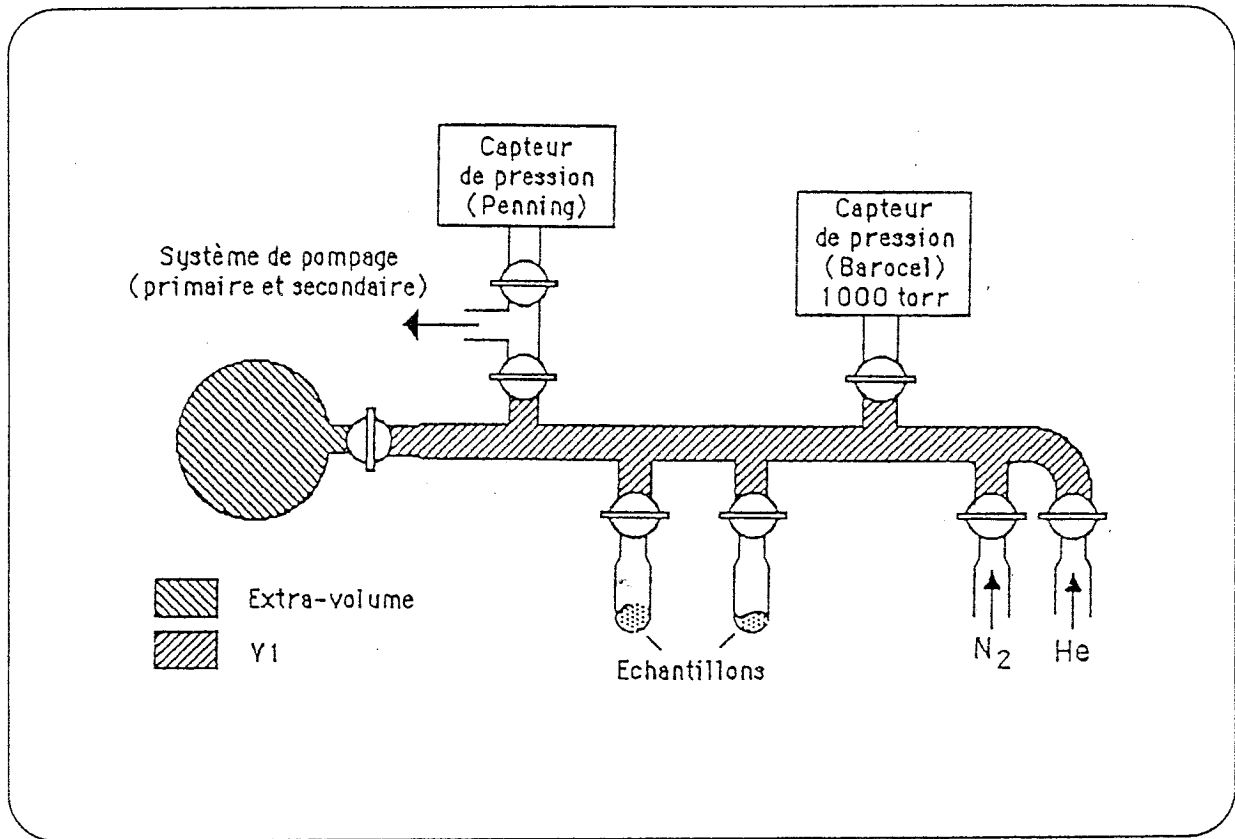
Dans le paragraphe précédent, nous avons caractérisé les produits de l'attaque acide par la valeur de leur surface spécifique, évaluée par la méthode B.E.T. à un point (annexe). Cette méthode, bien qu'approximative, nous a permis de sélectionner les conditions d'attaque favorables à l'obtention de produits poreux.

Cependant, pour obtenir de plus vastes informations sur la texture des produits du lessivage acide, nous avons fait appel à des techniques plus élaborées.

Les méthodes généralement utilisées pour cette étude, dépendent des ordres de grandeur qui sont en jeu. La porosimétrie au mercure et l'étude par adsorption gazeuse renseignent toutes deux sur la porosité mais seule cette dernière permet de caractériser les pores d'un rayon inférieur à 100 Å. C'est la méthode la plus répandue.

Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K ont été déterminées par méthode volumétrique, à l'aide du montage schématisé sur la figure 34.

Fig. 34 : schéma du montage utilisé pour l'adsorption d'azote



Après avoir dégazé l'échantillon à 150°C sous un vide de 10^{-4} Torr pendant quinze heures environ, ce dernier est placé sous azote liquide et on introduit de l'hélium dans la rampe.

La pression est mesurée par le capteur Barocel 1000 Torr. En ouvrant la vanne d'entrée du tube à échantillon, on provoque une chute de pression. Cela permet de calculer le volume mort de la rampe et du tube à échantillon. L'hélium est supposé ne pas s'adsorber sur l'échantillon.

En répétant la manipulation avec de l'azote, on peut calculer la quantité de gaz adsorbé. Il est alors facile de tracer l'isotherme d'adsorption de l'azote sur l'échantillon, en faisant varier la pression (voir annexe). Cela nous permet de calculer la surface spécifique $S_s(N_2)$.

Pour tracer les courbes de désorption, nous avons dû faire appel à un appareil de type "Micromeritics" ASAP 2000, équipé d'un système automatique de stabilisation du niveau d'azote liquide.

Pour certains échantillons, nous avons également réalisé des adsorptions de CO_2 à 273 K, afin de confirmer la microporosité par la méthode de Dubinin-Radushkevich (voir annexe). On en déduit une valeur de surface spécifique $S_s(CO_2)$ et le volume microporeux correspondant V_{mi} .

VI - 2 - 3 - 2 : Isothermes d'adsorption de l'azote

En nous basant sur les résultats de notre étude antérieure, nous avons poursuivi nos attaques dans les conditions suivantes :

$$[HC] = 3 \text{ N} ; t = 21^\circ\text{C} ; L/S = 10 \text{ ml/g.}$$

Nous avons fait des séries de manipulations en fonction du temps d'attaque et de l'agitation du système.

A : Essais réalisés avec agitation magnétique

Dans cette première partie, nos attaques ont été menées sous agitation vigoureuse pendant un temps variable. Nous avons rassemblé dans le tableau N° 22, quelques-uns parmi nos nombreux essais, qui nous permettent de faire un certain nombre de conclusions.

Tableau N° 22 : Attaque acide de la wollastonite (avec agitation)

N°	1	2	3	4	5
Temps	1/4 h	1/2 h	2 h	2 x 1h	24 h
$S_s^{N_2}$ (m ² /g)	390	400	410	450	423
$S_s^{CO_2}$ (m ² /g)	400	416	375	480	470
$V_{mi}^{CO_2}$ (ml/g)	0,15	0,16	0,14	0,19	0,18

Nous constatons que dès le premier quart d'heure d'attaque, nous atteignons une très grande surface spécifique et qui augmente peu par une attaque plus poussée.

Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K sont représentées sur la figure 35 (a). Nous pouvons voir que la forme de l'isotherme ne varie pas, bien que l'attaque acide augmente légèrement la capacité d'adsorption, spécialement aux pressions élevées.

Les isothermes se rapprochent du type I de la classification de Brunauer, caractéristique d'une adsorption limitée à une monocouche (brusque montée au départ, puis palier). Ce phénomène témoigne d'une fine porosité.

Afin de clarifier nos hypothèses, nous avons utilisé la méthode dite "t" de Lippens et De Boer (voir annexe). Elle consiste à représenter le volume de gaz adsorbé v_a , en fonction de l'épaisseur correspondante t de la couche statique formée dans un solide non poreux pris comme référence.

Le calcul n'est applicable qu'à une pression supérieure à $0,08 P_0$ où $t = 3,5\text{\AA}$ (épaisseur attribuée à la monocouche d'azote).

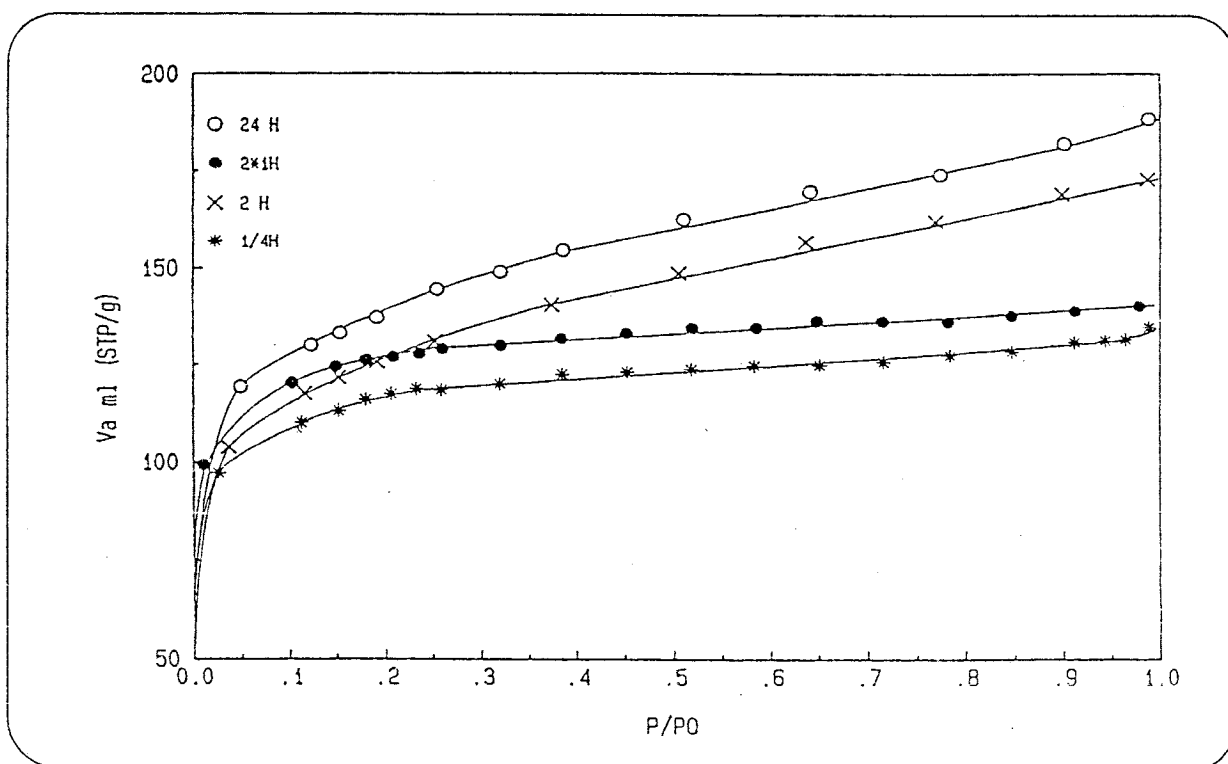
Suivant la distribution de la taille des pores, les courbes v_a/t peuvent avoir plusieurs formes, permettant de connaître la texture du produit.

La figure 35 (b) représente les courbes v_a/t correspondant aux isothermes précédentes. L'allure de ces courbes confirme l'existence de micropores (le prolongement de la première droite coupe l'axe des ordonnées au dessus de l'origine) et le volume correspondant doit être attribué aux dits micropores.

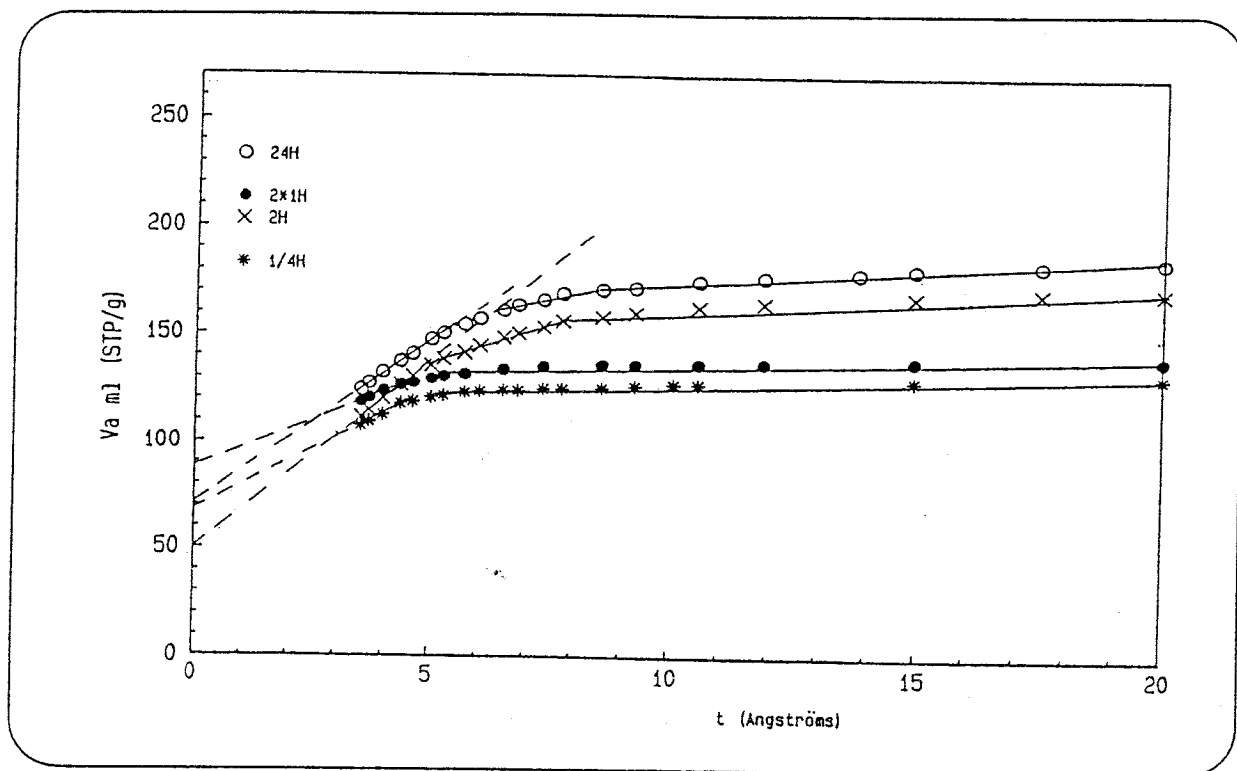
Cette première droite indique que la surface est librement accessible à l'adsorbat et que les pores, dans cet intervalle de pressions se remplissent. Les tangentes que nous pourrions tracer sur la suite des courbes ont des pentes plus faibles, accusant éventuellement la présence de pores en fente dont le remplissage fait décroître la surface restante du solide, accessible aux molécules d'azote. L'échantillon est essentiellement microporeux.

Fig. 35 : Adsorption d'azote sur la wollastonite (essais avec agitation)

(a) isothermes d'adsorption



(b) courbes V_a/t correspondantes



Ce résultat est également confirmé par l'adsorption de CO_2 à 273 K sur ces produits. Les valeurs obtenues des volumes microporeux ainsi que les surfaces correspondant à ces volumes, montrent l'inexistence de pores plus larges (S_s micropores $\approx S_s$ totale).

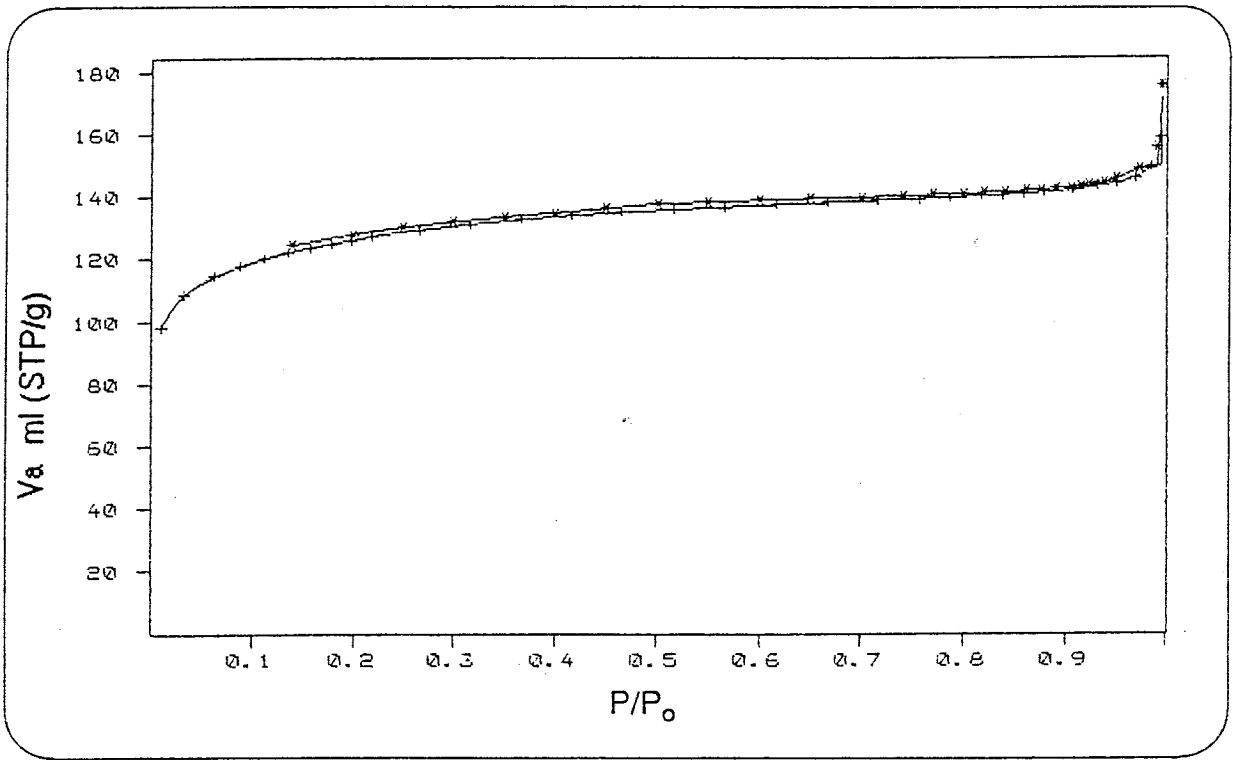
Sur l'essai N° 4 (tableau 22) nous avons fait une étude plus précise de la répartition de la taille des pores, en traçant la courbe complète d'adsorption-désorption de l'azote (fig. 36 a). Nous pouvons remarquer que la distinction entre la courbe d'adsorption et celle de désorption est très faible. Il n'y a pas de boucle nette d'hystérèse, qui se ferme à une pression relative donnée. Toutes ces constatations confirment la microporosité du composé.

La distribution de la taille des pores par la méthode B.J.H. (voir annexe), appliquée à la branche de désorption, est illustrée par la figure 36 (b) qui donne le volume poreux en fonction du diamètre des pores.

On peut déduire de cette étude des renseignements concernant la texture du composé N° 4 (tableau 22). Nous les avons rassemblés dans le tableau 23.

Fig. 36

(a) Isothermes : $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ adsorption} \\ * \text{ désorption} \end{array} \right.$



(b) Distribution de la taille des pores ($dV/d\log D$)

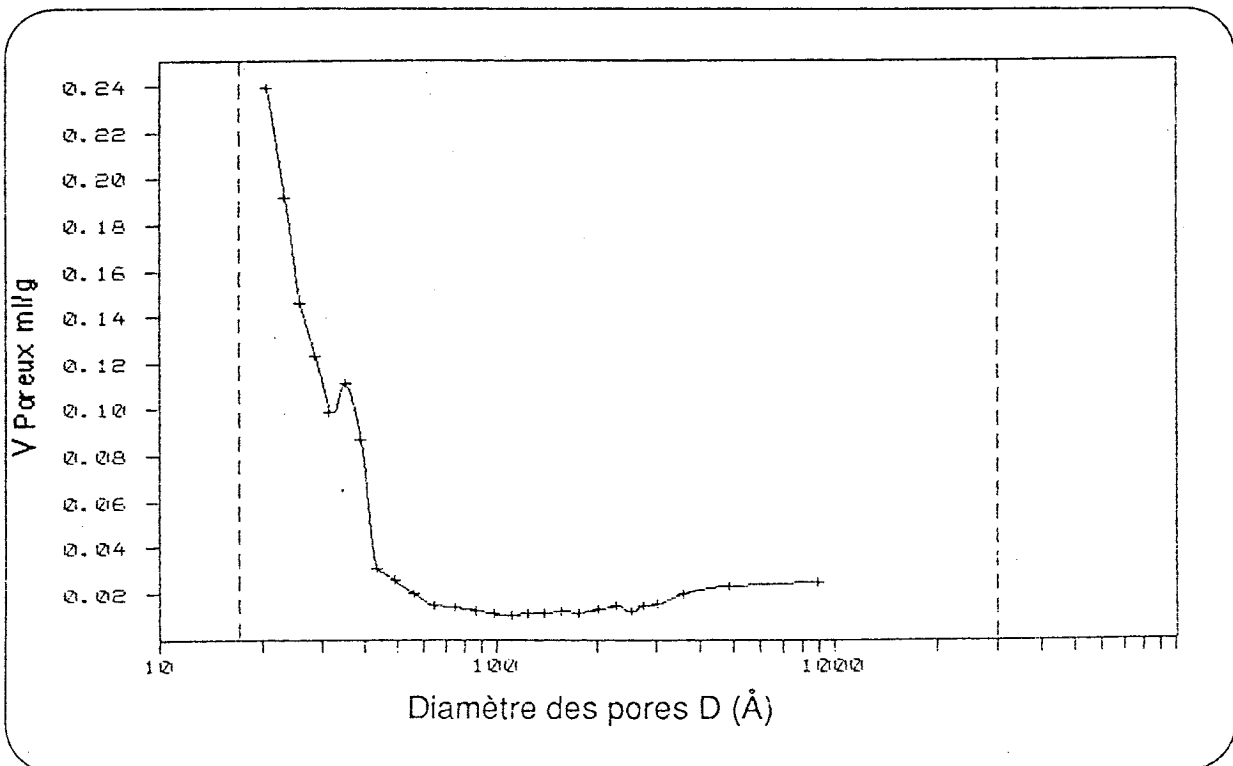


Tableau N° 23 : Texture de l'échantillon n° 4 (tableau 22)

(a) Surface spécifique (m²/g)

BET (1 point) à P/P ₀ = 0,2	BET (multi)	micropores	pores >17Å B.J.H. (dés.)
432	425	432	83

(b) Volume (ml/g)

micropores	pores > 17 Å B.J.H.(dés.)
0,13	0,08

(c) Taille des pores (diamètre moyen en Å)

Langmuir	B.J.H.(dés.)
15,9	39,1

B : Essais réalisés sans agitation magnétique

Dans cette seconde partie, à titre de comparaison, nous avons réalisé une série d'attaques dans les mêmes conditions que dans la première partie mais sans agitation. La variation de la surface spécifique des produits en fonction du temps d'attaque est reproduite dans le tableau 24.

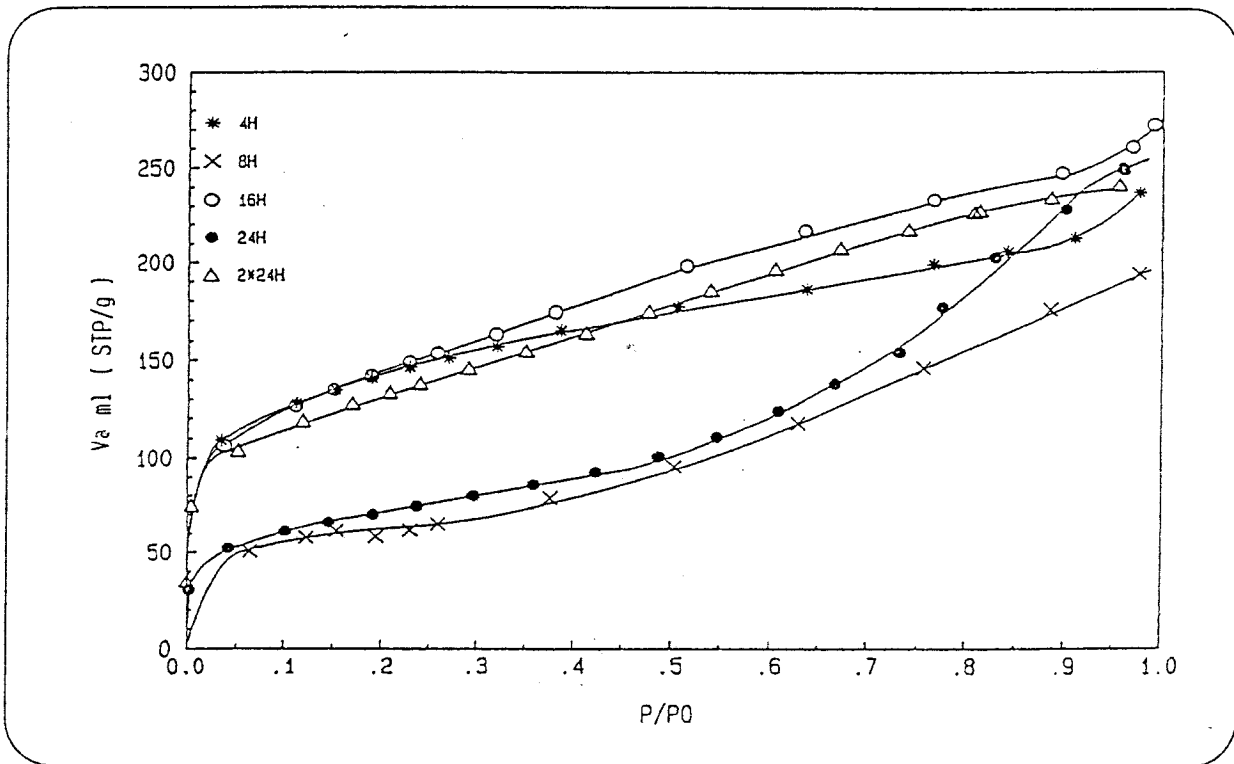
Tableau N° 24 : Attaque acide de la wollastonite (sans agitation)

N°	1	2	3	4	5
Temps	4h	8 h	16 h	24 h	2 x 24 h
S _s ^{N₂} (m ² /g)	450	200	500	240	500

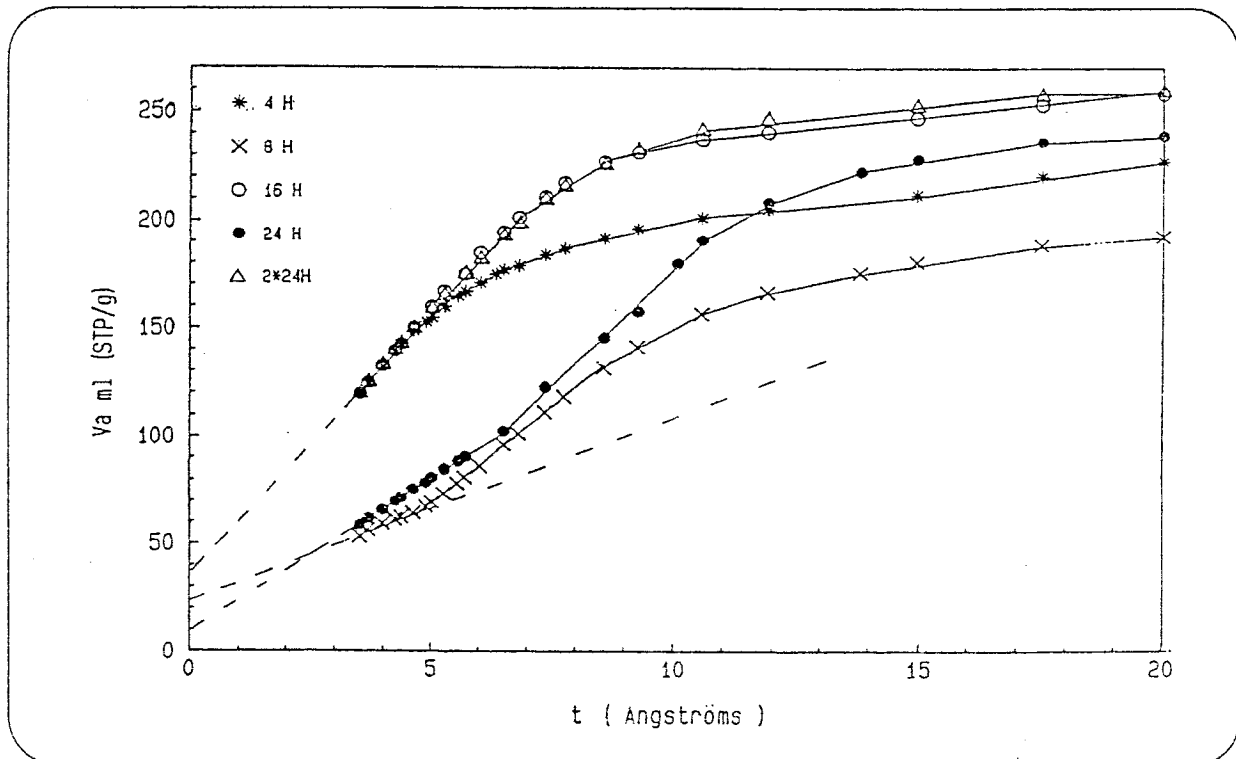
Les isothermes d'adsorption sont reproduites sur la figure 37 (a). On peut y retrouver deux types d'isothermes. Des isothermes de type II pour les produits (1) et (3) et IV pour les produits (2) et (4). Le produit (5) présente une isotherme dont l'allure est intermédiaire.

Fig. 37 : Adsorption d'azote sur la wollastonite (essais sans agitation)

(a) isothermes d'adsorption



(b) courbes V_a/t correspondantes



Nous rappelons dans l'annexe, que le type IV de la classification de Brunauer, témoigne de la présence de mésopores. Cette présence est confirmée par le tracé des courbes v_a/t (fig. 37 b). Nous constatons effectivement que, pour les échantillons (2) et (4) du tableau 24, la pente de la deuxième droite constituant la courbe, est plus élevée que celle de la première. Ce résultat traduit la présence de pores plus larges qui complètent leur remplissage par condensation capillaire. La diminution de la microporosité au profit de la mésoporosité explique les valeurs plus faibles des surfaces spécifiques de ces produits.

L'échantillon N° 5 est le produit d'une attaque acide de 24 heures de l'échantillon N° 4 déjà attaqué. Au vu des courbes d'adsorption et v_a/t relatives à ces produits, il semble que la multiplication des traitements acides favorise la création de micropores au détriment des pores plus larges.

Pour comparer la texture des produits N° 4 et N° 5, nous avons fait une étude plus poussée des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. Celles-ci sont représentées sur la figure 38. Nous pouvons voir que pour les deux échantillons, il y a une boucle d'hystérèse très nette qui témoigne de l'existence de mésopores. La forme des boucles serait à rapprocher du type B de la classification de De Boer (1958 - 1964). Ce type est caractérisé par une branche d'adsorption verticale aux pressions élevées (près de la saturation) et par une branche de désorption très inclinée aux pressions intermédiaires.

Ce type d'hystérèse peut être causé soit par :

- **des pores "en bouteilles"**, avec des corps très larges et des cols étroits, ou bien par
- **des pores en fentes**, ouverts de tous côtés.

Dans le premier cas, le remplissage du corps du pore a lieu à des pressions relatives très élevées alors que pendant la désorption, l'évaporation est empêchée par le col étroit dans lequel le liquide retenu par capillarité a une pression de vapeur saturante très faible.

Dans le second cas, le remplissage des pores en fente doit se faire à travers la formation d'une multicouche qui, à un moment donné, remplit complètement l'espace entre les parois de la fente. Il se forme alors un ménisque qui contrôle l'évaporation pendant la désorption.

Dans le cas des pores en fentes, la branche de désorption est stable, pouvant être utilisée pour le calcul de la distribution de la taille des pores. Par contre, pour les pores en bouteille, ayant des corps très larges, seule la courbe d'adsorption est stable et les calculs de la distribution de la taille des pores doivent être faits à partir de la formulation convenable du critère de condensation, en supposant des cavités sphériques ou alors cylindriques (Broekhoff et Linsen, 1970).

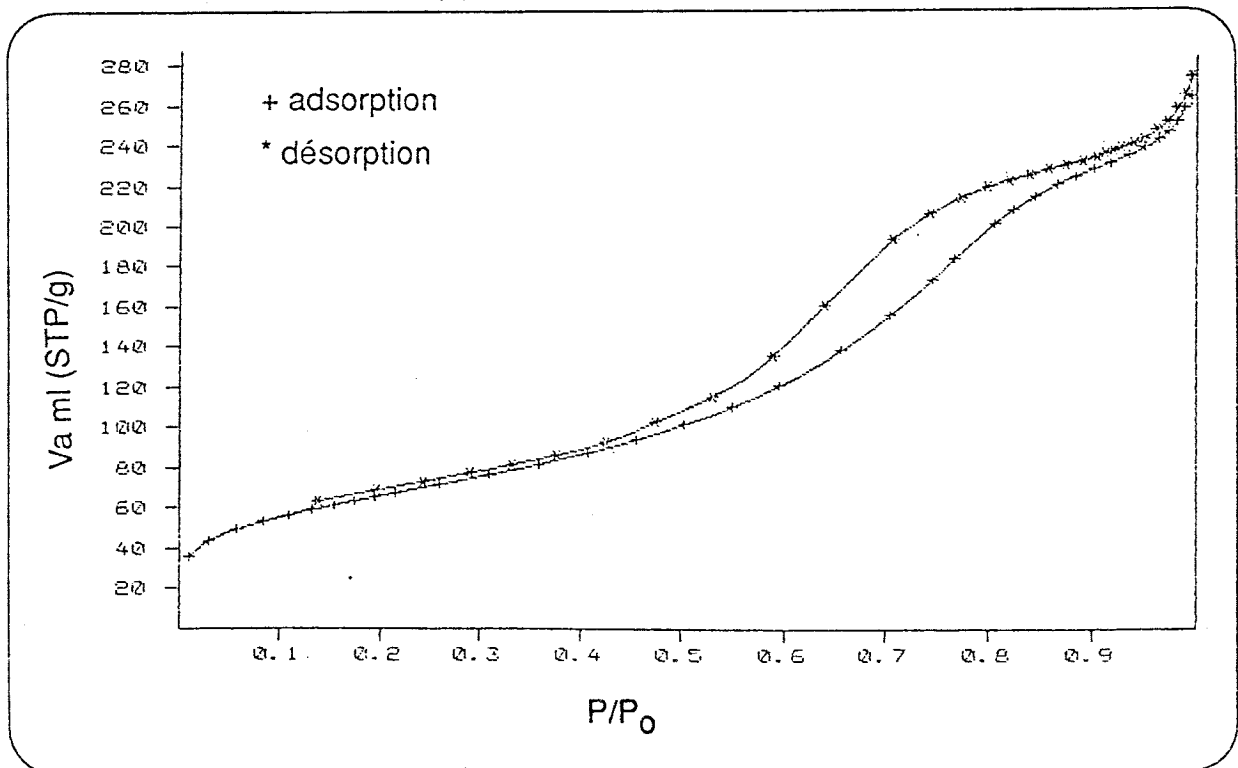
Il est cependant très délicat de donner une interprétation solide et sûre de la forme des boucles d'hystérèse. En effet, cette dernière est influencée par de nombreux facteurs souvent difficiles à maîtriser tels que :

- L'existence de différents types de pores dans le même adsorbant,
- La difficulté de différencier les pores situés à l'intérieur des particules des espaces interparticulaires, souvent irréguliers et dûs à la formation d'aggrégats,
- l'absence, pour les micropores, de phénomène d'hystérèse ; le concept de capillarité faisant défaut dans cette catégorie.

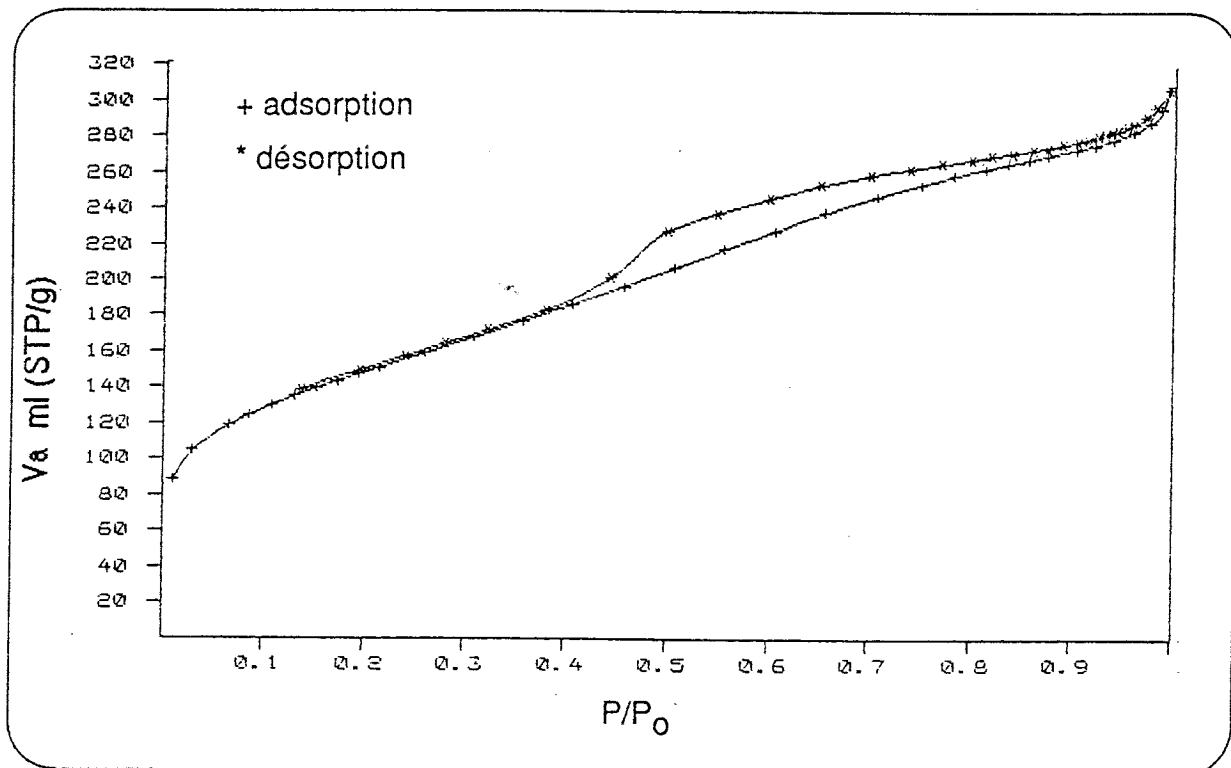
Quoiqu'il en soit, il n'y a pas de véritable théorie quantitative satisfaisante pour les phénomènes d'hystérèse.

Fig. 38 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K

(a) Produit 4 (tableau 24)



(b) Produit 5 (tableau 24)



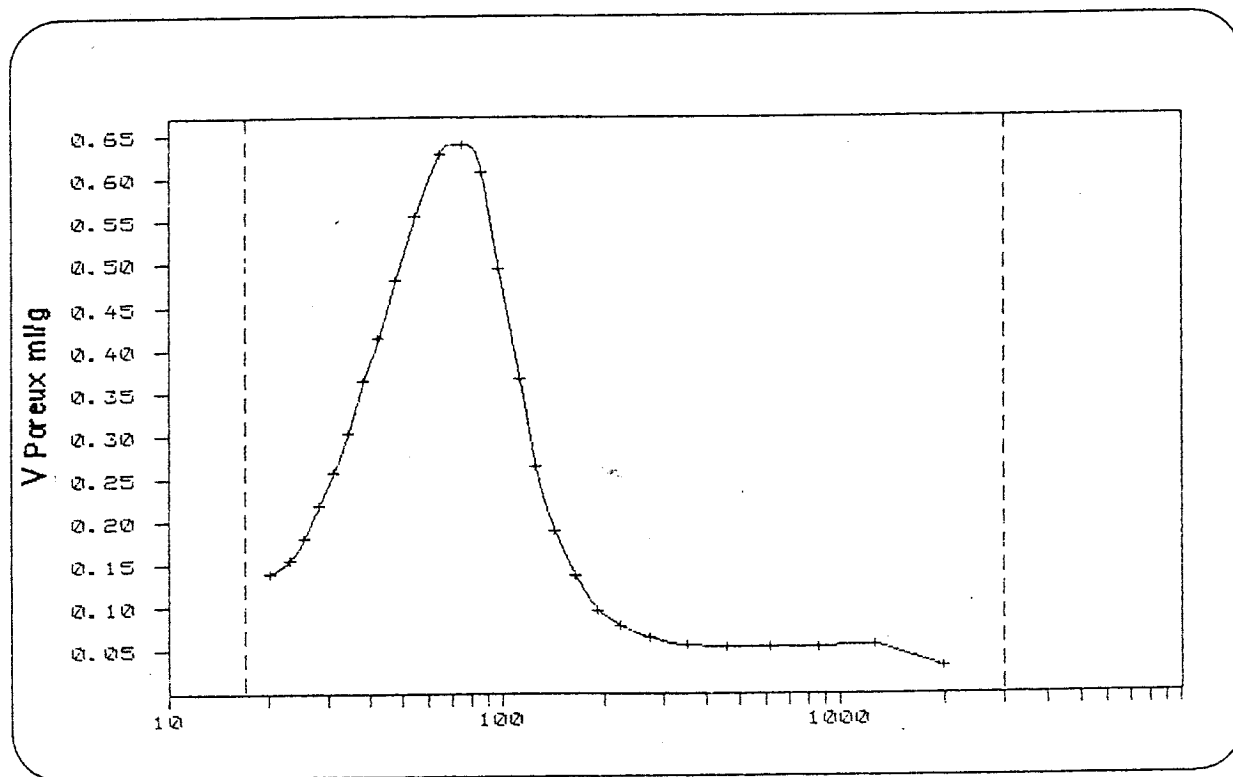
Si l'on observe les courbes v_a/t correspondant aux échantillons N° 4 et 5 du tableau 24 (fig 37 b) nous pouvons constater que la pente de la seconde droite de la courbe augmente dans le cas de l'échantillon 4 et décroît dans celui de l'échantillon 5. Il semblerait donc que le premier présente des pores en bouteille tandis que le second, plus attaqué acide, des pores en fente.

Sur les figures N° 39 (a) et 39 (b), nous représentons la distribution de la taille des pores de l'échantillon N° 4 par la méthode B.J.H. appliquée à la courbe d'adsorption et de désorption respectivement. Les figures 39 c et 39 d concernent l'échantillon N°5.

On peut déduire de cette étude quelques caractéristiques de la texture de ces deux échantillons. Elles sont résumées dans les tableaux 25 et 26.

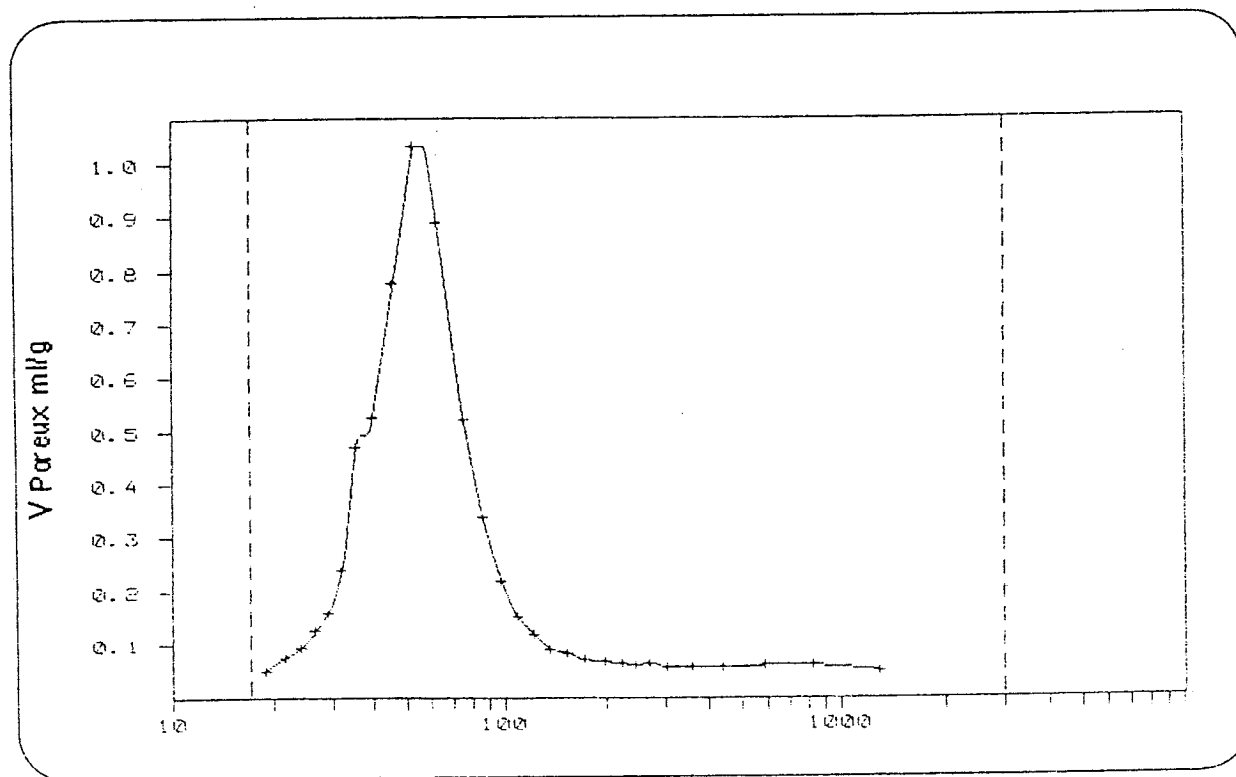
Fig. 39 : Distribution de la taille des pores (dV/dLog D)

(a) Echantillon 4 (tableau 24) (adsorption)



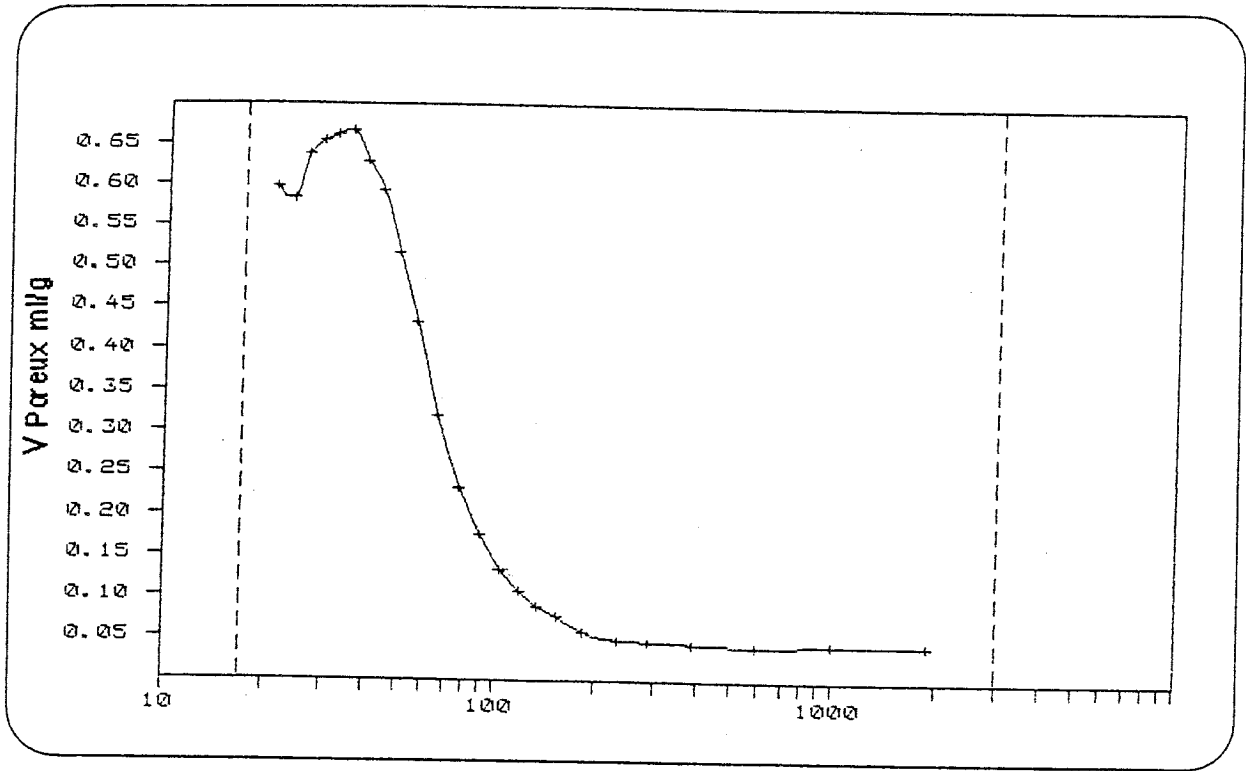
Diamètre des pores D (Å)

(b) Echantillon 4 (tableau 24) (désorption)



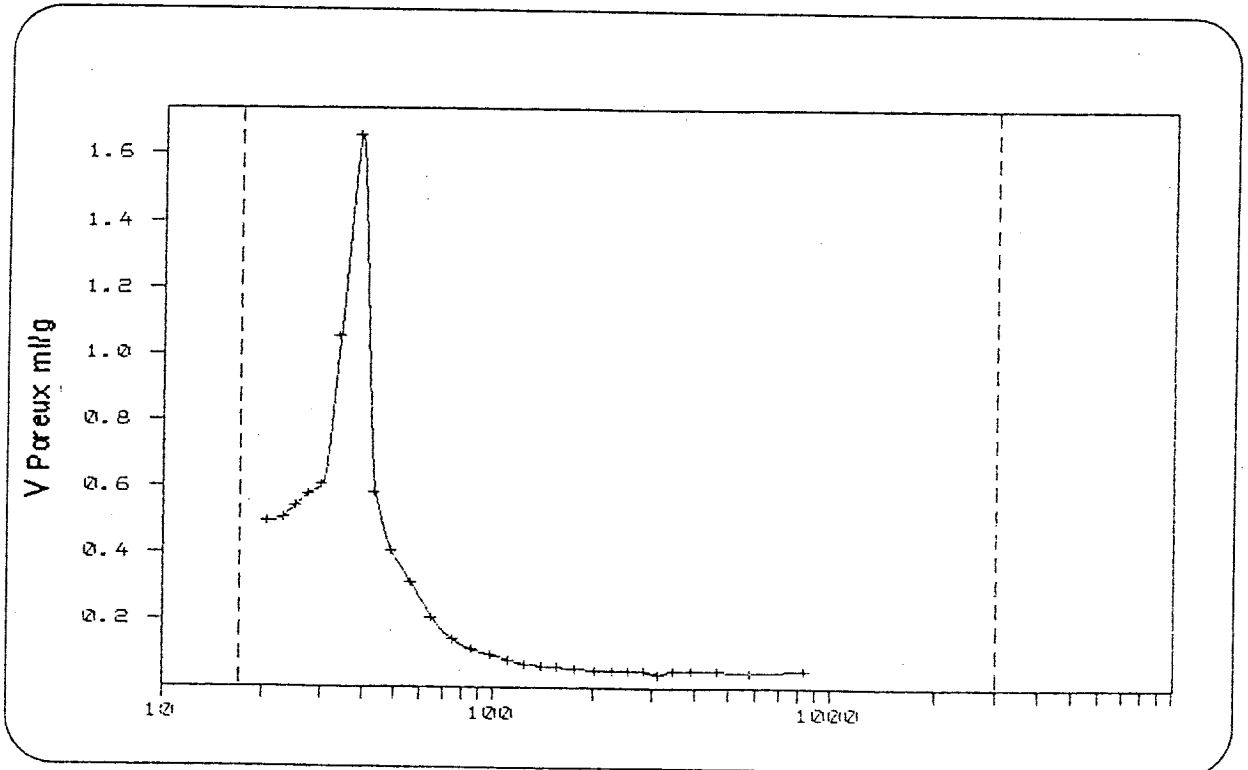
Diamètre des pores D (Å)

(c) Echantillon 5 (tableau 24) (adsorption)



Diamètre des pores D (Å)

(d) Echantillon 5 (tableau 24) (désorption)



Diamètre des pores D (Å)

Tableau N° 25 : Texture de l'échantillon N° 4, (tableau 24)

(a) Surface spécifique (m²/g)

B.E.T. (1 point) à P/P ₀ ≈ 0,2	B.E.T. (multi.)	Micropores	Pores > 17Å B.J.H.(ads.)	Pores >17Å B.J.H.(dés.)
229	239	2,66	269	294

(b) Volume (ml/g)

Micropores	pores > 17 Å B.J.H. (ads.)	pores >17Å B.J.H. (dés.)
- 0,0017	0,42	0,42

(c) Taille des pores (D moyen, Å)

B.E.T.	B.J.H. (ads.)	B.J.H. (dés.)
67,3	63,1	57,7

Tableau N° 26 : Texture de l'échantillon N° 5, (tableau 24)

(a) Surface spécifique (m²/g)

B.E.T. (1 point) à P/P ₀ ≈ 0,2	B.E.T. (multi.)	Micropores	Pores > 17Å B.J.H.(dés.)	Pores >17Å B.J.H.(ads.)
514	527	79,4	438	393

(b) Volume (ml/g)

Micropores	pores > 17 Å B.J.H. (dés.)	pores >17Å B.J.H. (ads.)
0,032	0,42	0,42

(c) Taille des pores (D moyen, Å)

B.E.T.	B.J.H. (dés.)	B.J.H. (ads.)
34,6	38,6	42,9

Nous pouvons en déduire que la wollastonite attaquée acide pendant 24 heures sans agitation ne présente aucune microporosité. Tous les pores sont supérieurs à 17Å de diamètre. Cependant, une attaque répétée de cet échantillon provoque la formation de micropores et la chute du diamètre moyen des pores. Ces échantillons, avec des pores supérieurs à 17 Å, peuvent présenter des propriétés intéressantes comme supports de catalyseurs dans la catalyse de produits pétroliers lourds.

VI - 2 - 4 : ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

L'adsorption d'eau sur ces silices poreuses a été mesurée sous humidité contrôlée jusqu'à poids constant. Les atmosphères à taux d'humidité contrôlé ont été obtenues avec des solutions aqueuses saturées en sels minéraux. Les échantillons ont été au préalable dégazés à 130°C environ. Nous avons vérifié que ni la pesée, ni la quantité de produit utilisé n'influent sur les résultats.

Le tableau N° 27 donne les valeurs des pourcentages d'eau adsorbée, à différentes pressions relatives, par quelques-unes des silices poreuses préparées à partir de wollastonite.

Nous avons choisi un échantillon par type de texture.

Tableau N° 27 : Adsorption d'eau sur la wollastonite attaquée acide (% poids)

Echantillon \ P/P _o	0,32	0,54	0,95
N° 4 (tableau 22) microporeux	16	19	27
N° 4 (tableau 24) mésoporeux	2	19	51
N° 5 (tableau 24) micro et méso-(poreux)	8	18	49

On constate que ce sont les échantillons mésoporeux qui adsorbent le plus d'eau.

VI - 2 - 5 : ADSORPTION DE MOLÉCULES ORGANIQUES

Les essais ont été effectués avec une microbalance Perkin Elmer (modèle TG52). L'échantillon est au préalable dégazé sous atmosphère d'azote sec jusqu'à poids constant, puis mis en contact avec les vapeurs de soluté à température et pression données. L'adsorption est arrêtée lorsque l'équilibre est atteint.

La prise de poids de l'échantillon représente la quantité d'adsorbat physisorbée sous la pression de vapeur existante. A titre d'exemple, le tableau 28 donne les capacités d'adsorption à température ambiante et à P/Po environ égal à 0,25, d'une paraffine : le n hexane et d'un alkylaromatique : le 1-3-5 triméthylbenzène (mésitylène) sur les échantillons représentatifs de chaque type de porosité.

Tableau N° 28 : Adsorption de molécules organiques

Echantillon Adsorbat (ml/g)	N° 4 (tableau 22) microporeux	N° 4 (tableau 24) mésoporeux	N° 5 (tableau 24) micro+mésoporeux
n Hexane	0,129	0,087	0,2
mésitylène	0,12	≈ 0	0,03

Enfin, pour évaluer la surface externe des échantillons, nous avons utilisé la méthode "C.T.A.B." basée sur l'adsorption d'une molécule "encombrée" possédant un diamètre important : le bromure de cétyltriméthylammonium, en milieu liquide à 298 K. Nous avons comparé les valeurs obtenues à celles données par l'adsorption d'azote par la méthode B.E.T. Le tableau N° 29 rassemble les résultats.

Tableau N° 29 : Surfaces externes (méthode C.T.A.B.)

Echantillon Surface (m ² /g)	N° 4 (tableau 22)	N° 4 (tableau 24)	N° 5 (tableau 24)
S _s (N ₂) B.E.T.	425	239	527
S (C.T.A.B.)	400	130	162

Les encombrements moléculaires de l'azote et du C.T.A.B. étant respectivement de 0,162 et 0,350 nm², on considère que les surfaces C.T.A.B. représentent l'aire externe tandis que la surface totale est donnée par la méthode B.E.T.. Partant de cette hypothèse, les valeurs du tableau N° 29 confirment la mésoporosité des échantillons N° 4 et 5 du tableau N° 24 (la surface externe est plus faible que la surface interne). Quand à l'échantillon N° 4 (tableau 22), les deux surfaces sont pratiquement équivalentes à cause de la microporosité de ce dernier.

VI - 2 - 6 : EFFET DE L'ATTAQUE ACIDE SUR LA CRISTALLINITÉ DES PRODUITS

La figure 40 reproduit les spectres de diffraction des RX des échantillons attaqués en fonction de la durée du traitement effectué dans les conditions suivantes:

[HCl] = 3N ; L/S = 10 ml/g ; t = 23°C et sans agitation.

Par rapport à la wollastonite non attaquée (fig. 40 a), certaines raies disparaissent très rapidement, d'autres plus lentement. Il y en a qui subsistent même après une attaque acide poussée.

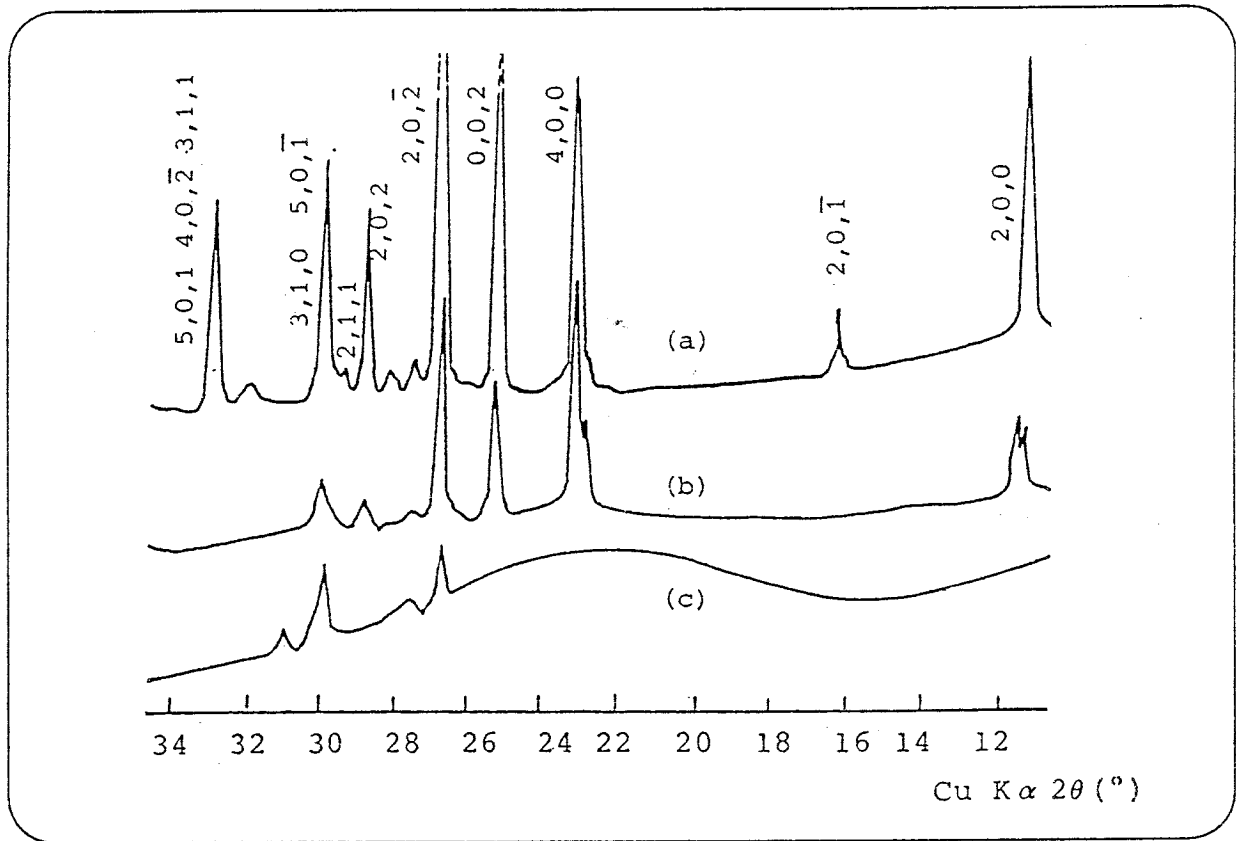
Les réflexions sur les plans cristallographiques (h,o,o) disparaissent les premières à cause de l'extraction des cations (rupture des liaisons cation O). En première approximation, on peut penser que la disparition de ces plans est à l'origine de la formation de micropores parallèles à l'axe c du cristal et dirigés suivant l'axe a (figure 44).

Le prolongement de l'attaque acide crée la disparition des réflexions sur les plans cristallographiques (o,k,o) entraînant semble-t-il la formation de pores dirigés suivant l'axe b et parallèles à l'axe c du cristal (rupture de liaisons Si - O).

Enfin, on observe ensuite la disparition de certaines réflexions sur les plans (o,o,l) ; (h,o,l) ; (h,k,o) ou (o,k,l) indiquant la rupture des chaînes siliciques. Ce phénomène est vraisemblablement responsable de la formation des pores plus larges et des cavités. Même après une attaque acide assez poussée, le produit garde toujours une certaine cristallinité.

Fig. 40 : spectres de diffraction des RX de la wollastonite attaquée acide

- (a) wollastonite non attaquée
- (b) wollastonite attaquée pendant 4 heures
- (c) wollastonite attaquée pendant 24 heures



VI - 2 - 7 : RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

Le tableau N° 30 donne les pourcentages de calcium et de chlore restant dans les produits attaqués. Nous voyons que dans tous les cas, le pourcentage est faible comparé à celui existant dans le produit non attaqué (%Ca = 31,87) ; on a donc une extraction pratiquement totale du calcium.

Tableau N° 30 : Résultats de l'analyse chimique (% poids)

Echantillon	Ca	Cl
N° 4 (tableau 22)	0,35 %	< 0,3 %
N° 4 (tableau 24)	1,65 %	< 0,5 %
N° 5 (tableau 24)	190 ppm	< 0,3 %

En résumé, l'attaque acide de la wollastonite nous a permis de préparer, à température ambiante, des produits offrant un volume mésoporeux élevé, pouvant atteindre la valeur de 0,42 ml/g (estimé par adsorption d'azote). Le diamètre moyen des pores varie en fonction des conditions et du degré de l'attaque. Parmi les essais pour lesquels nous avons fait une étude approfondie, ce diamètre moyen est de 40 ou 60 Å.

Ces pores, bien plus gros que ceux rencontrés dans les zéolithes, présentent l'avantage sur ces derniers, de pouvoir sélectionner des molécules larges, de dimension bien définie.

Cette propriété peut être mise à profit aussi bien dans le domaine de l'adsorption que dans celui de la catalyse où ces matériaux peuvent servir de supports.

L'attaque acide de la wollastonite permet également d'obtenir des produits microporeux (essais rapportés dans le tableau 22). Il suffit pour cela de bien choisir les conditions de l'attaque.

Le dosage du chlore, dans tous ces produits d'attaque de la wollastonite, ne montre aucune occlusion de chlorure de calcium à l'intérieur de la structure.

La stabilité thermique des produits des attaques a été testée à 600° C. Il s'avère que le chauffage entraîne une diminution de la surface spécifique des produits contenant des micropores. Ce résultat est certainement dû à la disparition de ces derniers.

Les composés mésoporeux, quant à eux, subissent peu de variations après un tel chauffage.

VI - 3 : L'ENSTATITE ET LE DIOPSIDE

VI - 3 - 1 : INTRODUCTION

Ces deux minéraux font partie de la famille des pyroxènes dont l'unité structurale est la chaîne à période double $[(\text{SiO}_3)_2]^{4-}$ (fig. 32). Ce sont des minéraux très largement répandus dans les roches ignées et les ensembles métamorphiques. Les chaînes $[(\text{SiO}_3)_2]$ sont parallèles entre elles. Elles imposent un allongement des cristaux suivant l'axe c.

VI - 3 - 2 : L'ENSTATITE

L'échantillon dont nous disposons est un pyroxène ferromagnésien de formule $Mg Fe (SiO_3)_2$ provenant de Californie (Mirabel Springs Mount St Helena, Lake Country). Il contient 23,5 % de silicium, 14,7 % de magnésium et 3,8 % de fer.

Contrairement à la wollastonite, l'attaque acide de l'enstatite est difficile, donnant lieu à des produits dont les surfaces spécifiques sont toutes inférieures à $60 \text{ m}^2/\text{g}$ (B.E.T. N_2). L'échantillon naturel a une surface spécifique très faible (environ $1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Nous avons, dans un premier temps, réalisé les attaques avec de l'acide chlorhydrique faiblement ou moyennement concentré et sans agitation. Les surfaces varient entre 40 et $60 \text{ m}^2/\text{g}$ environ. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau N°31.

Tableau N° 31 : Attaque acide ménagée de l'échantillon d'enstatite

N°	[HCl]	temps	t°C	L/S (ml/g)	$S_s^{N_2}$ (m^2/g)	% H_2O ($P/P_0 = 0,95$)
1	0,5N	24h	95°C	10	63	4,0 %
2	1N	//	//	//	63	4,0 %
3	1N	//	65°C	//	53	4,4 %
4	1N	//	//	100	47	4,0 %
5	1N	16h	//	//	39	3,9 %
6	3N	//	//	//	41	5,6 %

Il ressort de ces résultats que la surface spécifique la plus élevée est obtenue en attaquant le matériau avec un acide de faible concentration mais à température élevée. L'augmentation du volume d'acide par rapport à la masse engagée fait diminuer la surface spécifique.

Le pourcentage d'adsorption d'eau de ces échantillons est assez faible. L'adsorption doit donc se faire essentiellement sur la surface. Cela supposerait que ces échantillons soient très finement microporeux ou non poreux.

Sur la figure 41 (a), sur laquelle nous reviendrons, nous avons porté l'isotherme d'adsorption de l'azote correspondant à l'échantillon N° 1 (tableau N° 31). La courbe v_a/t déduite de cette isotherme est représentée sur la figure 41 (b). L'allure de cette courbe indique que le produit contient des micropores.

Après cette attaque ménagée, nous avons cherché à voir comment se comporteraient les échantillons au contact d'acides plus concentrés.

Nous avons donc fait un lessivage intensif dont le tableau N° 32 donne quelques exemples réalisés à 95°C, sans agitation, et avec un rapport L/S = 10 ml/g.

Pour les échantillons 9 à 11, l'acide a été changé toutes les 24 heures.

Les produits obtenus présentent des surfaces spécifiques plus faibles que dans le cas de l'attaque ménagée.

Sur la figure 41 (a), nous avons représenté, à titre d'exemples, les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K, des échantillons 8, 10 et 11 (tableau 32).

Tableau N° 32 : Attaque acide intensive de l'échantillon d'enstatite

N°	[HCl]	temps (h)	S _S (m ² /g) (N ₂)	% H ₂ O P/Po = 0,95
7	3 N	24	15	6,1 %
8	6 N	//	25	7,8 %
9	3 N	6 x 24 h	18	10,5 %
10	6 N	3 x 24 h	19	11,1 %
11	6 N	6 x 24 h	14	15,2 %

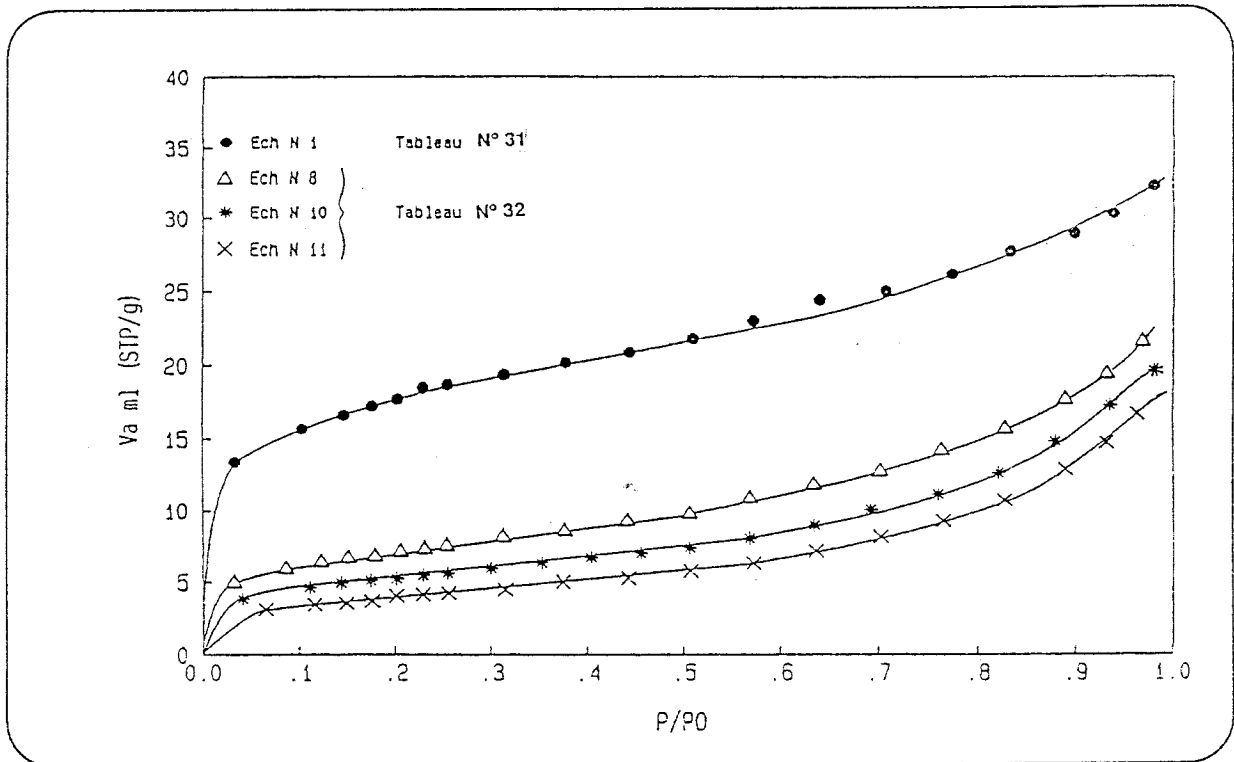
Pour ces trois échantillons, l'allure des isothermes ainsi que celle des courbes V_a/t correspondantes (fig. 41 b) montrent l'absence de micropores et l'existence de mésopores. Le volume mésoporeux augmente de l'échantillon N° 8 à l'échantillon N° 11. Ces résultats sont confirmés par les valeurs des pourcentages d'adsorption d'eau plus élevés. Ces pourcentages sont en outre plus élevés que ceux des échantillons produits par l'attaque ménagée, bien que ces derniers aient une surface spécifique plus élevée.

L'échantillon N° 11 nous ayant paru le plus intéressant, nous avons fait une étude plus approfondie de sa texture.

Nous représentons sur la figure 42 (a), l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K, sur la figure 42 (b) la distribution de la taille des pores par la méthode B.J.H. appliquée à la branche d'adsorption et sur la figure 42 (c) celle appliquée à la branche de désorption.

Fig. 41 : Adsorption d'azote sur l'enstatite

(a) isothermes d'adsorption



(b) courbes V_a/t correspondantes

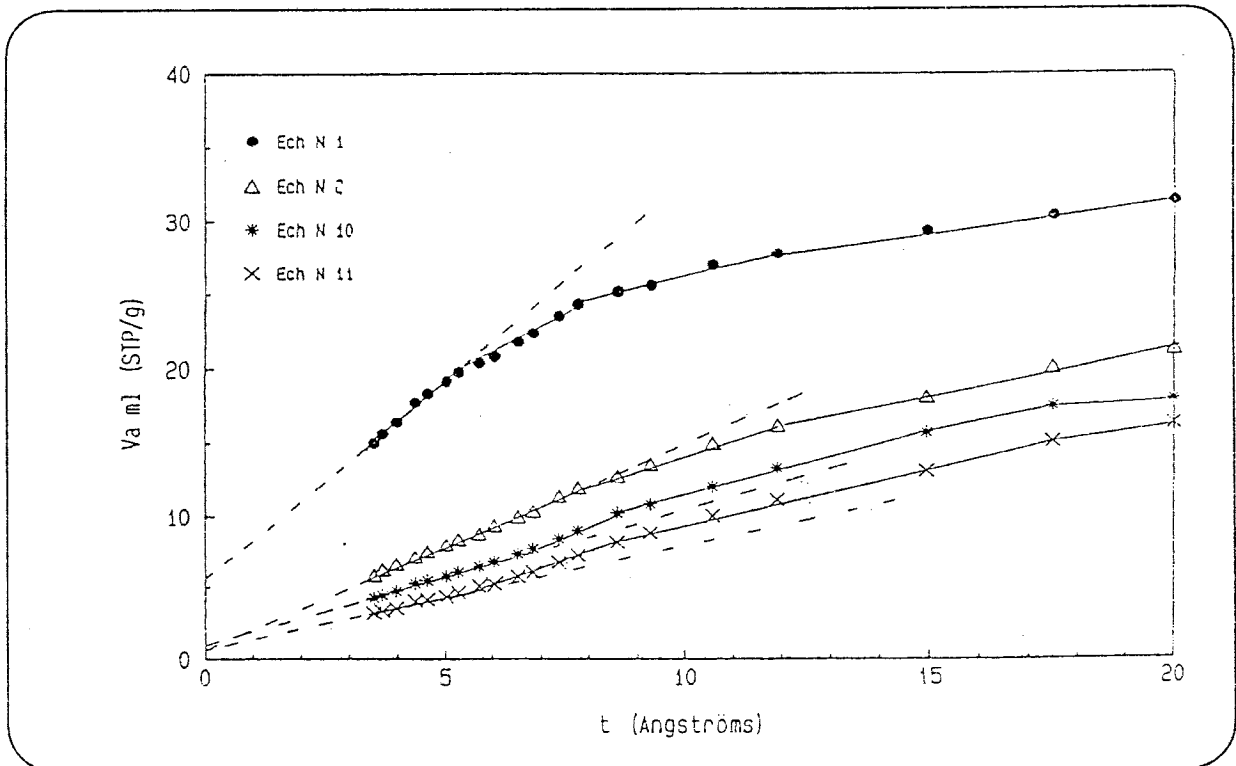
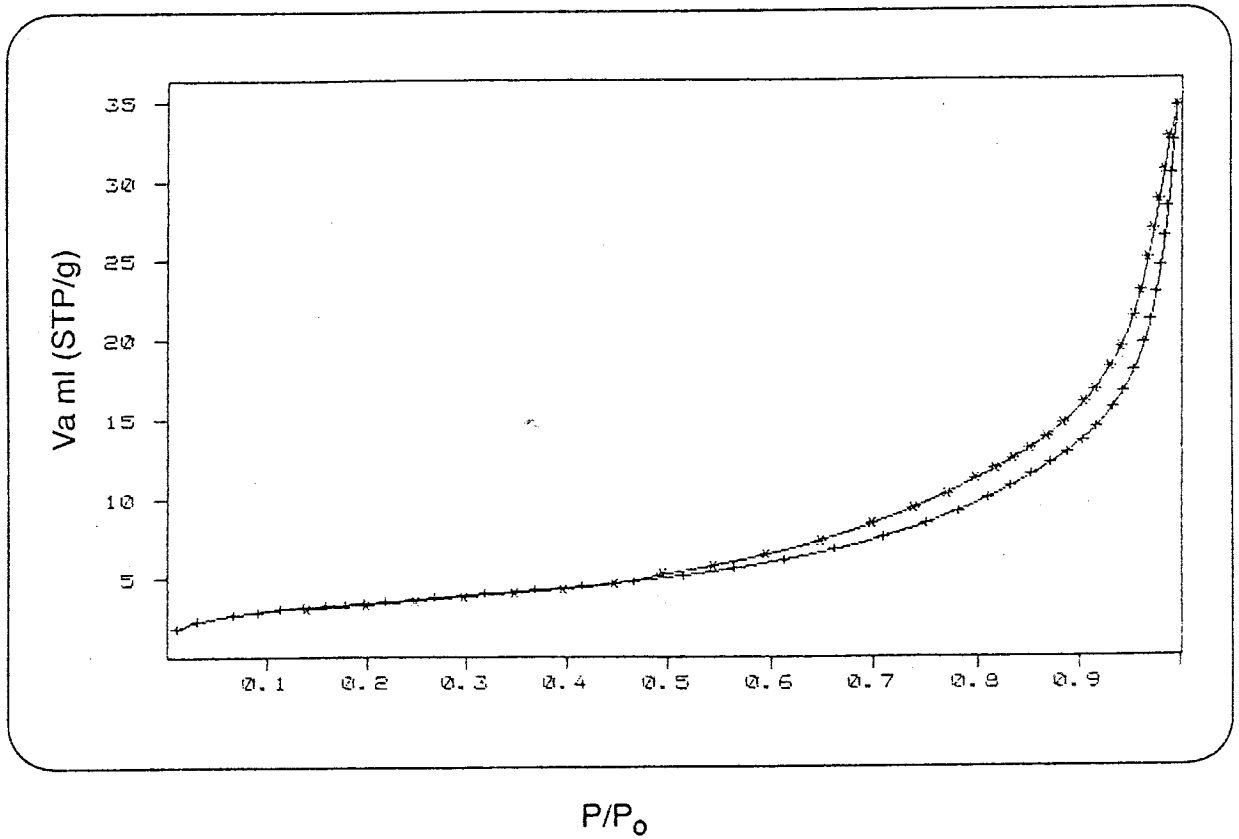
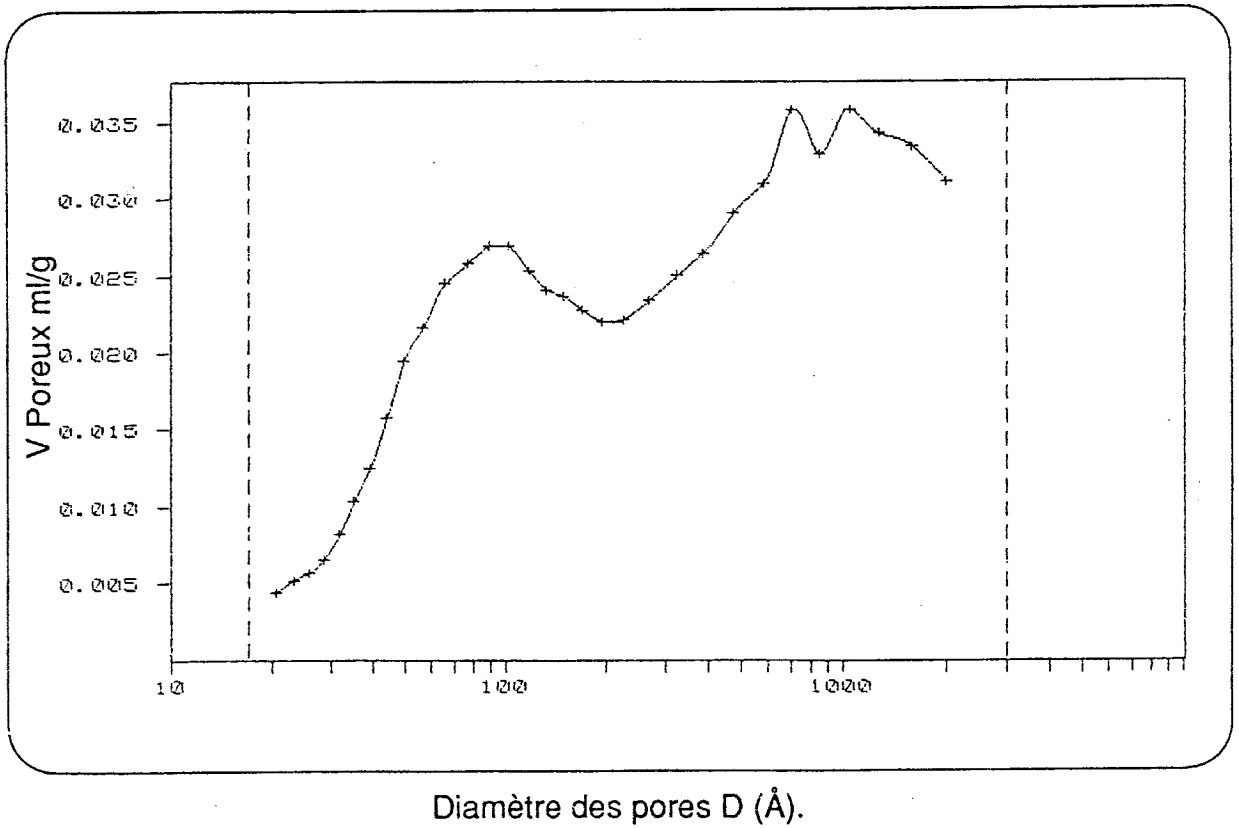


Fig. 42 : Adsorption d'azote sur l'échantillon N° 11 (tableau 32)

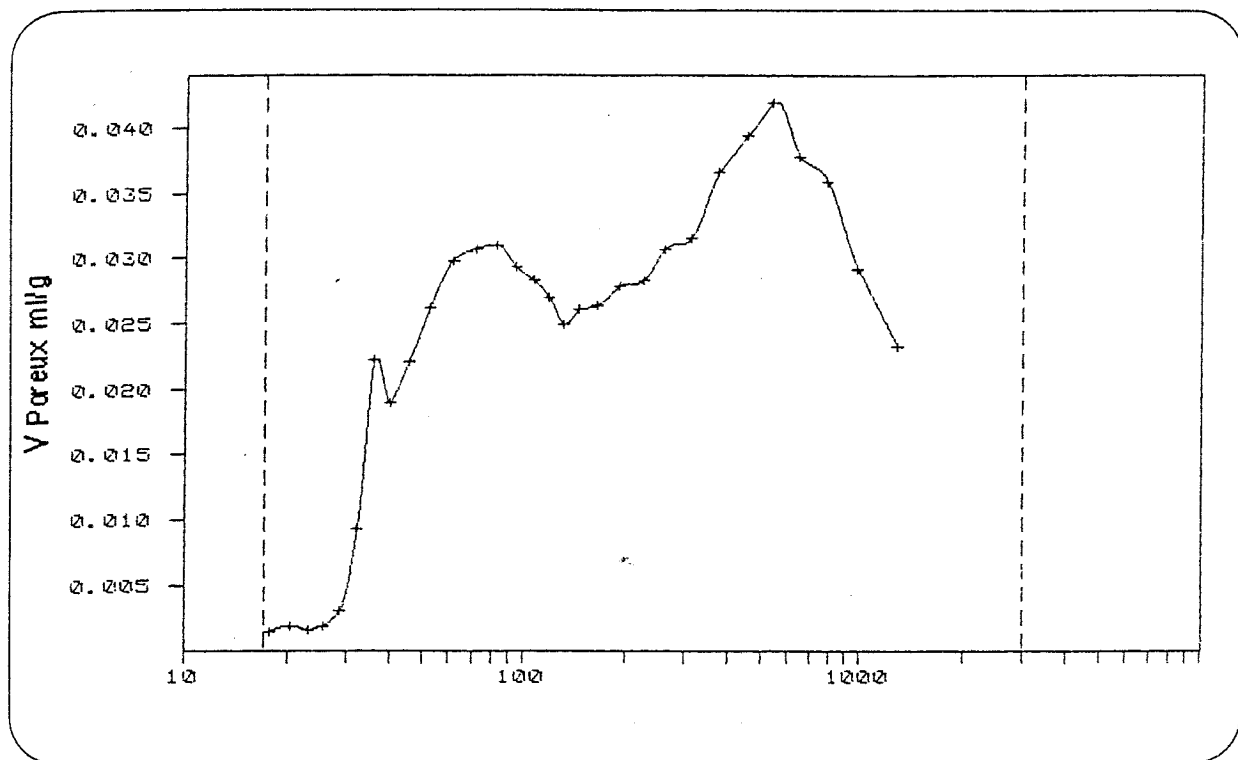
(a) Isothermes : $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ adsorption} \\ * \text{ désorption} \end{array} \right.$



(b) Distribution de la taille des pores ($dV/d\log D$) (adsorption)



(c) Distribution de la taille des pores (dV/dLog D) (désorption)



Diamètre des pores D (Å).

Un résumé des résultats extraits de cette étude est donné dans le tableau N°33.

Tableau N°33 : texture de l'échantillon N° 11 (tableau 32)

(a) surface spécifique (m²/g)

B.E.T. (1 point) à P/P ₀ ≈ 0,2	B.E.T. (multi.)	Micropores	Pores > 17Å B.J.H.(ads.)	Pores >17Å B.J.H.(dés.)
12	12	0,7	13	15

(b) Volume poreux (ml/g)

Micropores	pores > 17 Å B.J.H. (ads.)	pores >17Å B.J.H. (dés.)
0,0002	0,05	0,05

(c) Taille des pores (diamètre moyen en Å)

B.E.T.	B.J.H. (ads.)	B.J.H. (dés.)
142	155	136

VI - 3 - 3 : LE DIOPSIDE

C'est un pyroxène calcoferromagnésien. L'échantillon dont nous disposons provient du Colorado (Jefferson County). Il contient environ : 23,9 % de silicium ; 15,9 % de calcium ; 8,9 % de magnésium et 2,7 % de fer (pourcentages en poids) et de l'actinolite (amphibole) comme impureté. Sa surface spécifique, déterminée par la méthode B.E.T. est de 3,5 m²/g.

De même que pour l'enstatite, l'attaque acide du diopside ne conduit pas à des surfaces spécifiques élevées comme c'était le cas de la wollastonite. Nous avons réalisé de nombreux essais d'attaque ménagée ou intensive mais à chaque fois la surface spécifique reste inférieure à 10 m²/g.

L'analyse chimique des produits de l'attaque a montré qu'il restait encore beaucoup de cations structuraux non dissous même après une attaque assez forte. Nous rassemblons dans le tableau N° 34 quelques caractéristiques concernant certains des échantillons obtenus.

Tableau N° 34 : Attaque acide de l'échantillon de diopside

(a) Conditions d'attaque

Essai N°	[HCl]	temps	t°C	L/S (ml/g)
1	0,5 N	24 h	95°C	10
2	1 N	24 h	95°C	10
3	3 N	16 h	65°C	100
4	6 N	3 x 24 h	95°C	10

(b) caractéristiques des échantillons

Essai N°	% Ca	% Mg	S _S (m ² /g)	% H ₂ O
1	14,2	8,6	8	2,1
2	14,2	8,6	8	2,1
3	15,8	8,9	7	1,5
4	11,9	7,3	5	6,1

Les pourcentages sont donnés en poids.

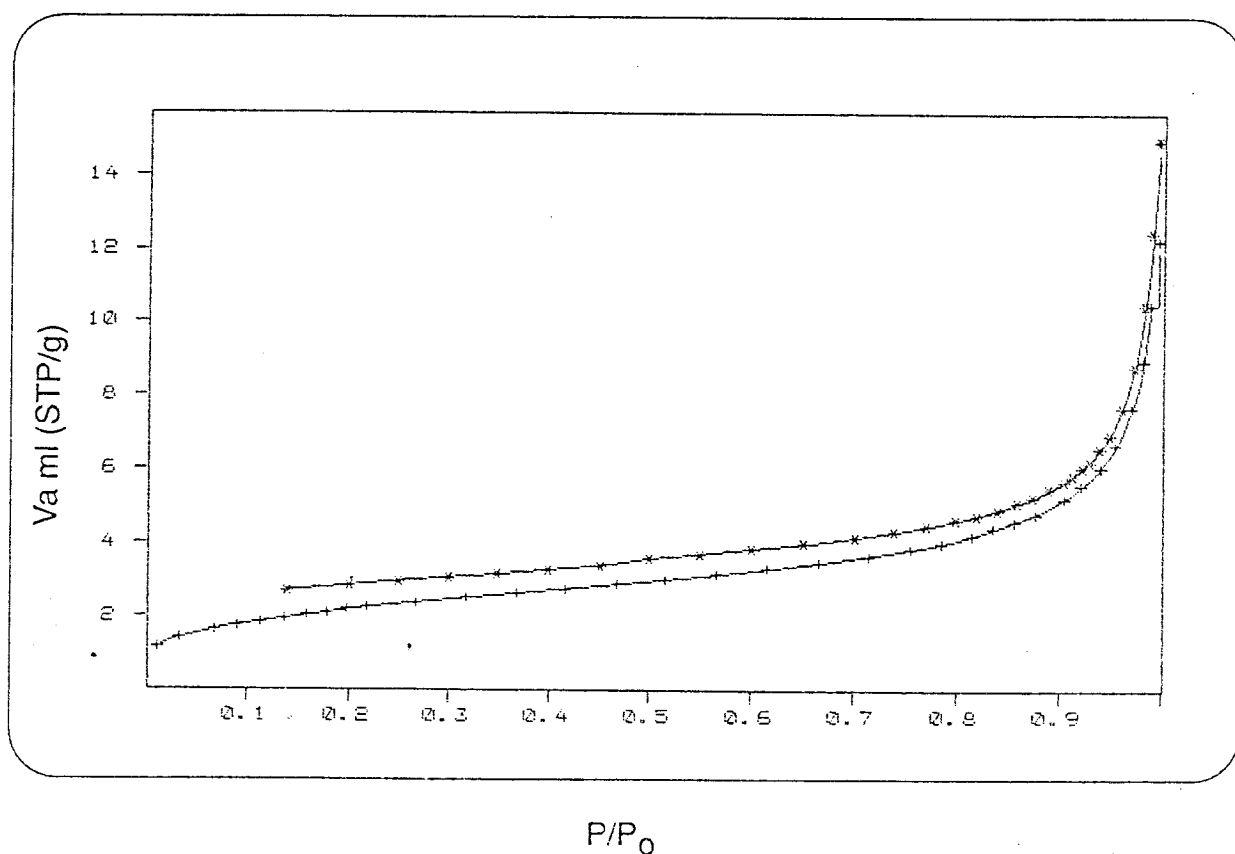
Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K sont intermédiaires entre le type II et le type IV de la classification de Brunauer. Les courbes v_a/t correspondantes montrent que les produits ne contiennent pas de micropores, mais présentent une certaine mésoporosité. A titre d'exemple, nous présentons les résultats de l'étude approfondie du produit N° 1 (tableau 34). La figure 43 et le tableau N° 35 illustrent ces résultats.

Les produits de l'attaque acide des pyroxènes sont donc essentiellement mésoporeux. Ils apparaissent à priori beaucoup moins intéressants que ceux de l'attaque de la wollastonite.

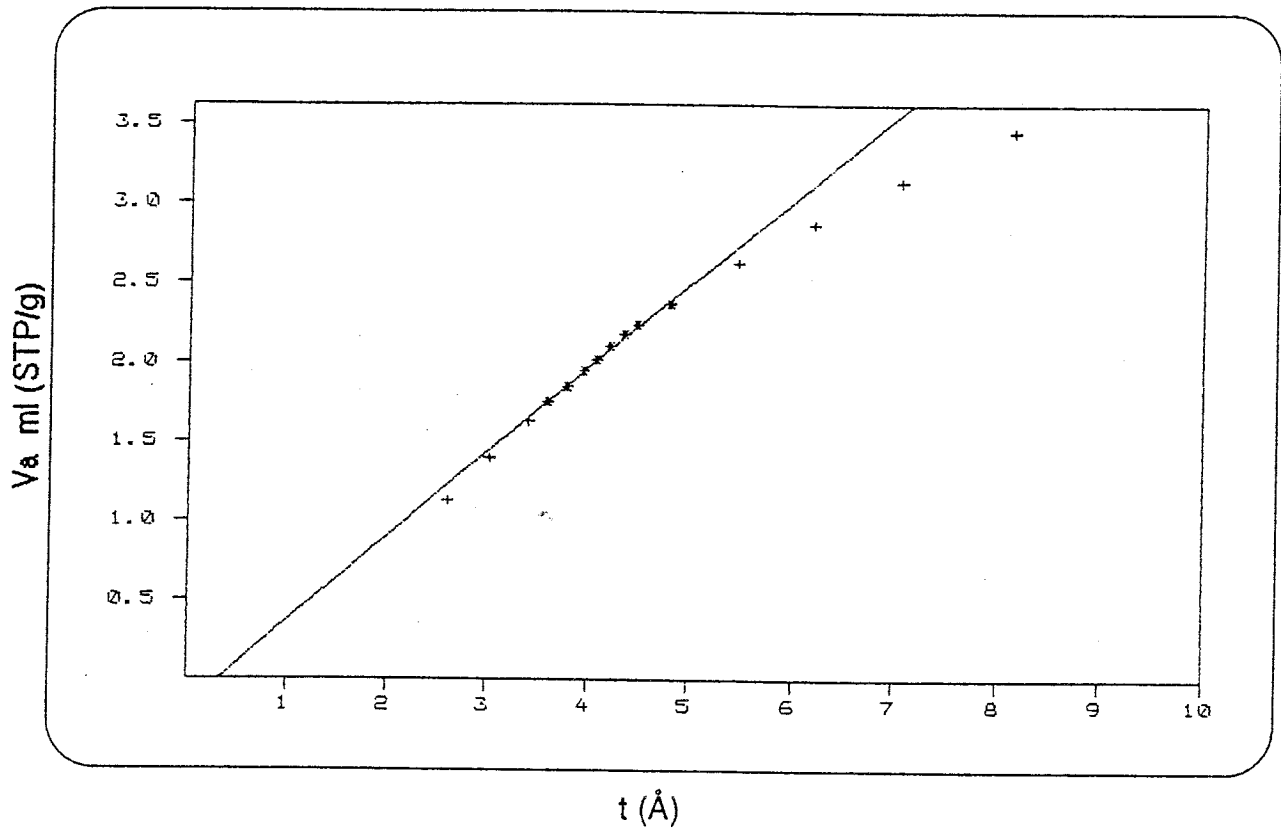
En effet, les surfaces spécifiques et les volumes poreux ne sont pas élevés : les applications en adsorption auront des rendements assez faibles. Par contre, il n'est pas exclu de pouvoir les utiliser comme supports de catalyseurs dans des réactions s'effectuant avec des molécules " encombrantes " (catalyse biologique).

Fig. 43 : Adsorption d'azote sur l'échantillon N° 1 (tableau 34)

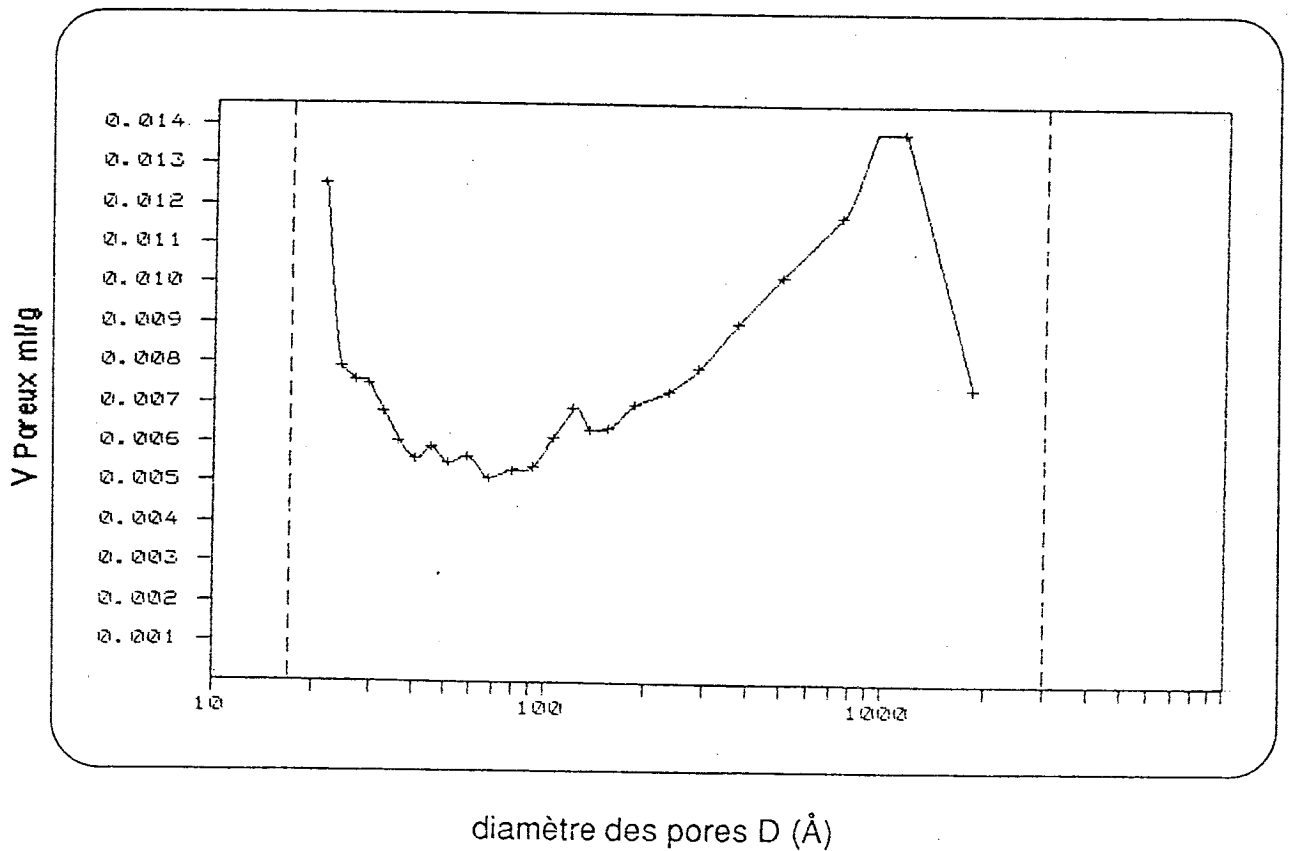
(a) Isothermes : $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ adsorption} \\ * \text{ désorption} \end{array} \right.$



b) Courbe V_a/t correspondante



(c) Distribution de la taille des pores ($dV/d\text{Log } D$) (adsorption)



(d) Distribution de la taille des pores (désorption)

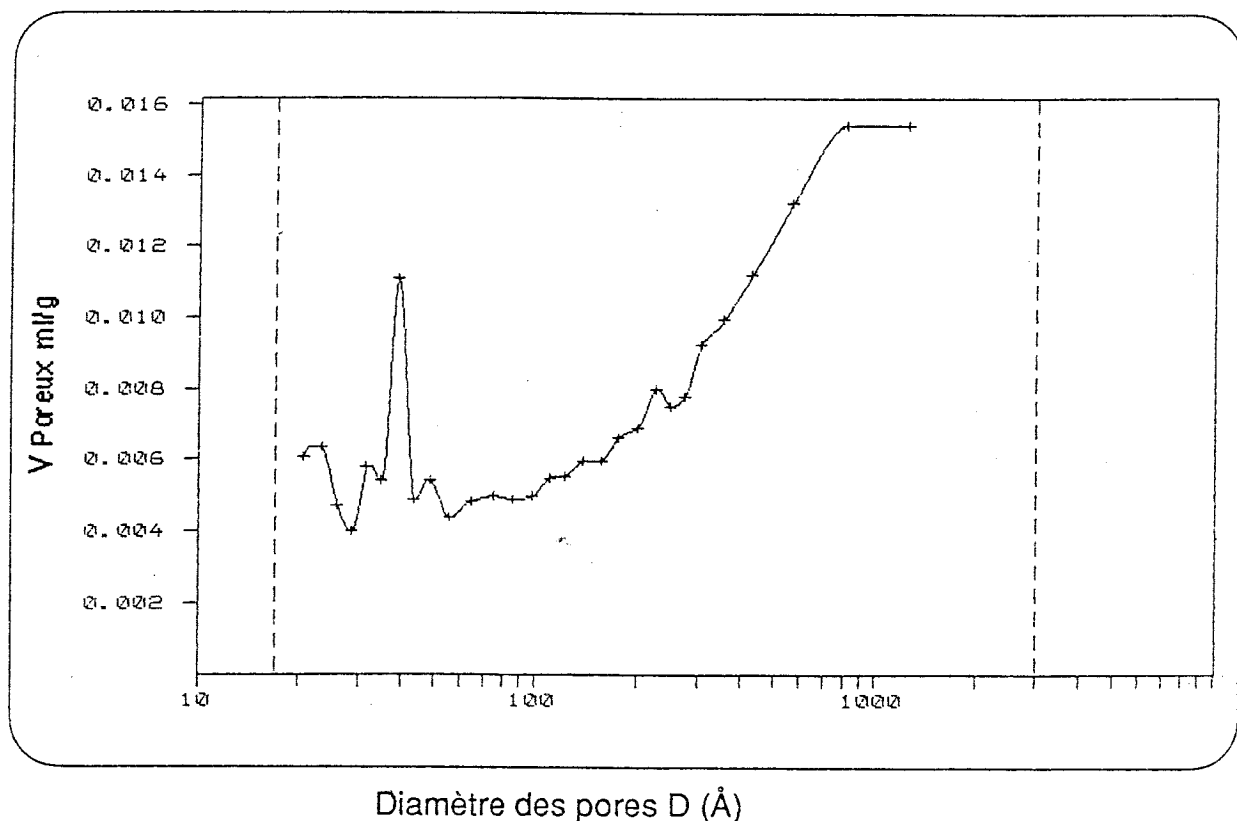


Tableau N° 35 : Texture de l'échantillon N° 1 (tableau 34)

(a) Surface spécifique (m²/g)

B.E.T. (1 point) à P/P ₀ ≈ 0,2	B.E.T. (multi.)	Micropores	Pores > 17Å B.J.H.(ads.)	Pores >17Å B.J.H.(dés.)
7,6	8,1	- 0,17	6,4	5,5

(b) Volume poreux (ml/g)

Micropore	pores > 17 Å (ads.)	pores >17Å (dés.)
- 0,0002	0,018	0,017

(c) taille des pores (diamètre moyen en Å)

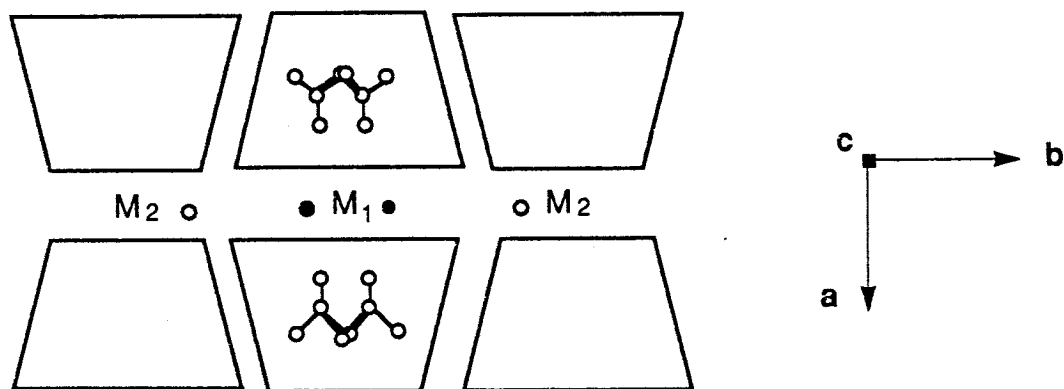
B.E.T.	B.J.H. (ads.)	B.J.H. (dés.)
81	115	127

Contrairement à la wollastonite, les échantillons de pyroxènes se sont avérés plus résistants à l'attaque acide. Ce résultat était prévisible du fait de l'influence de la nature du cation métallique sur la force de la liaison "métal-oxygène".

En effet, la réactivité du silicate est facilitée lorsque cette force de liaison est plus faible. Huggins et Sun (1946), ont montré que la force de la liaison "oxygène-métal" augmente dans le sens $Ca < Mg < Fe$.

En plus de la nature du cation, la position cristallographique de ce dernier est également importante vis à vis de son accessibilité. Dans les pyroxènes, les chaînes en forme de trapèzes, s'emboîtent les unes sur les autres pour donner des branches parallèles à l'axe b. L'agencement des branches se fait par des cations métalliques qui occupent des positions cristallographiques différentes, comme le montre le schéma ci-dessous :

Fig. 44 : Projection de 6 chaînes en forme de trapèze dans le plan (0,0,1) perpendiculaire à c.



Selon que les cations sont en position M_2 (latérales) ou M_1 , ils sont extraits plus ou moins facilement. Les positions M_1 sont celles d'octaèdres dont quatre sommets sont constitués par les oxygènes apicaux de deux chaînes face à face et les deux autres par les oxygènes latéraux des chaînes.

La taille des cations, moyenne pour le fer et le magnésium et grande pour le calcium et le sodium, détermine également le degré de coordination de ces derniers.

Les produits de l'attaque acide des pyroxènes sont essentiellement mésoporeux. Les surfaces spécifiques sont faibles à cause de la dimension élevée des pores qui est de 120-150 Å. Les volumes mésoporeux sont plus faibles que dans le cas de la wollastonite mais non négligeables. Ces produits peuvent être très utiles comme supports pour la catalyse de molécules larges.

CHAPITRE VII :

ATTAQUE ACIDE DE SILICATES DE TYPE "AMPHIBOLE"

VII - 1 : INTRODUCTION

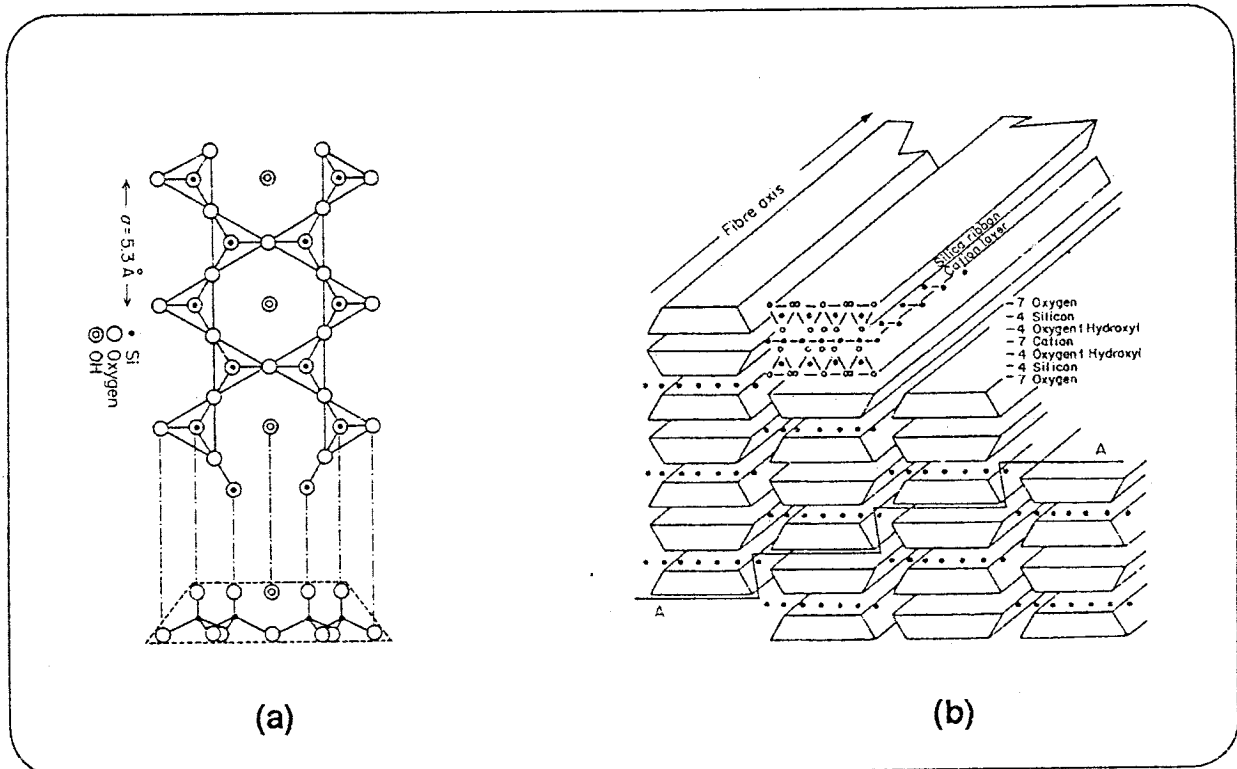
L'unité structurale des amphiboles est le ruban $[\text{Si}_4 \text{O}_{11}] (\text{OH})$ dirigé suivant l'axe C.

Ce ruban est dû à l'association de deux chaînes pyroxènes (fig. 45 a). Les groupements $(\text{OH})^-$ étant situés au centre des mailles hexagonales, on peut écrire la formule structurale : $[\text{Si}_4 \text{O}_{11} (\text{OH})]^{7-}$.

Les amphiboles ont généralement un faciès fibreux (fig. 45 b).

Figure 45 : Ruban de type amphibole

(Michaels et Chissick, 1979)



Tout comme chez les pyroxènes, les chaînes sont reliées latéralement entre elles par des cations. En raison des multiples possibilités de substitution ionique, il existe une très grande variété d'amphiboles :

- des amphiboles calcomagnésiennes

comme la trémolite : $[\text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2] \text{Ca}_2 \text{Mg}_5$

- des amphiboles ferromagnésiennes

comme l'amosite : $[\text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2] (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_7$

ou la crocidolite (amiante bleue) : $[\text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2] \text{Na}_2 \text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}^{2+} \text{Mg})_3$

VII - 2 : L'AMOSITE ET LA CROCIDOLITE

VII - 2 - 1 : INTRODUCTION

Les produits que nous avons étudiés se présentent sous la forme de fibres dont les dimensions sont égales à : 3 à 70 mm de longueur et 0,1 à 1 mm de diamètre. L'amosite est grise et la crocidolite bleue. Leurs compositions chimiques sont les suivantes :

	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Mg O	Na ₂ O
Amosite	49,70	39,70	0,03	0,40	1,04	6,44	0,09
crocidolite	49,96	14,94	18,55	0,36	1,68	3,56	5,52

Ces amphiboles contiennent donc essentiellement du fer. Leurs surfaces spécifiques initiales sont très faibles : 0,7 m²/g pour l'amosite et 1,1 m²/g pour la crocidolite.

VII - 2 - 2 : ATTAQUE ACIDE

L'attaque acide a été réalisée avec une solution d'acide chlorhydrique.

Dans la figure 46, nous avons représenté les résultats obtenus avec une solution 6 N à 100°C. Nous pouvons constater que l'amosite oppose moins de résistance à l'attaque acide que la crocidolite. Les deux amphiboles sont cependant décomposées relativement lentement.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en acide sur la cinétique d'attaque de l'amosite. La figure 47 (a) montre les résultats obtenus.

La représentation du degré d'extraction de l'amosite en fonction du temps réduit $t/t_{0,5}$ où $t_{0,5}$ est le temps nécessaire pour extraire 50 % de fer, est portée sur la figure 47 (b). On constate que toutes les valeurs définissent la même courbe. Ce phénomène est caractéristique des réactions hétérogènes dans lesquelles l'attaque acide est produite sur la surface entière.

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la cinétique de réaction de l'attaque acide, nous avons effectué trois réactions sur l'amosite, avec de l'acide chlorhydrique 6 N à 22,42 et 100°C. La figure 47 (c) en donne les représentations. On constate que l'extraction du fer augmente fortement lorsque l'on passe de 42 à 100°C.

Fig. 46 : Cinétique de l'attaque acide de l'amosite et de la crocidolite.

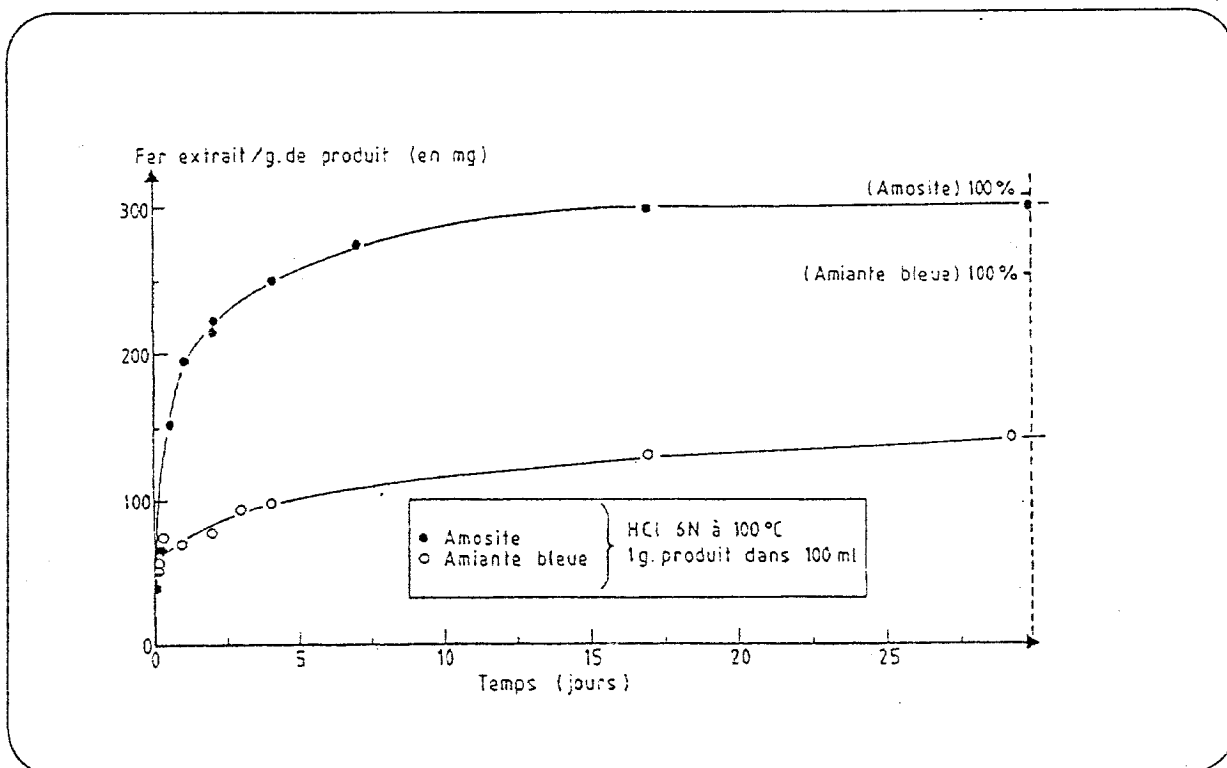
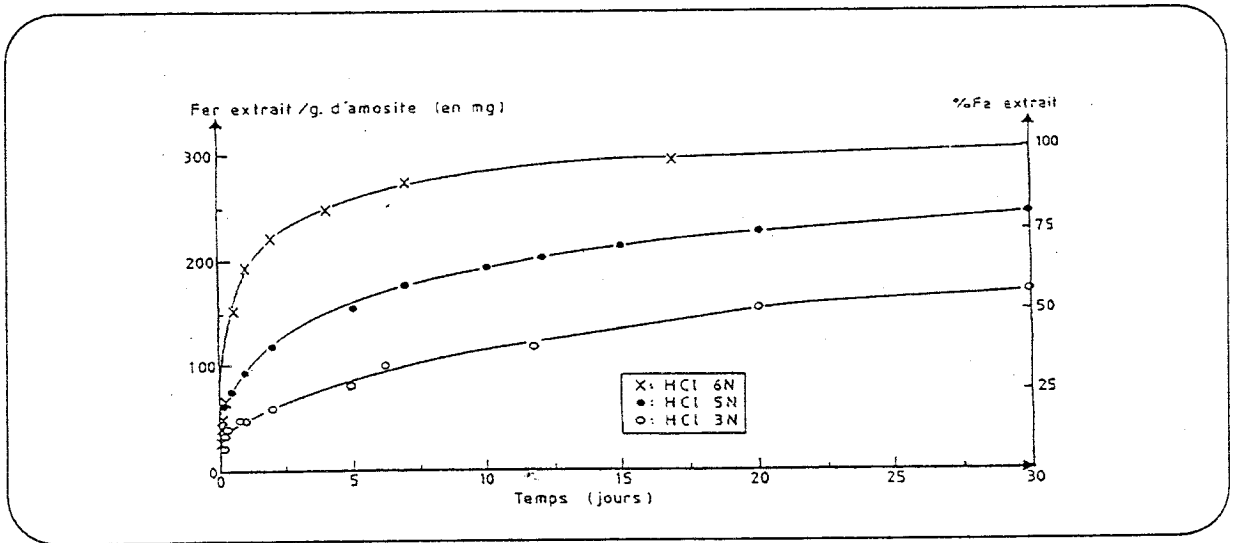
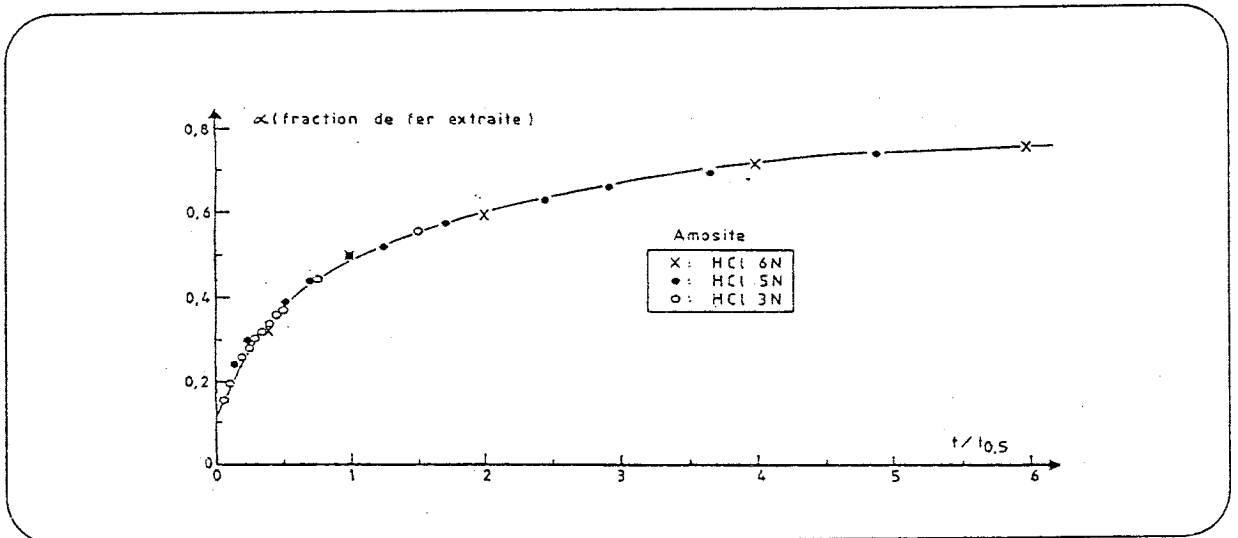


Fig. 47 : Attaque acide de l'amosite

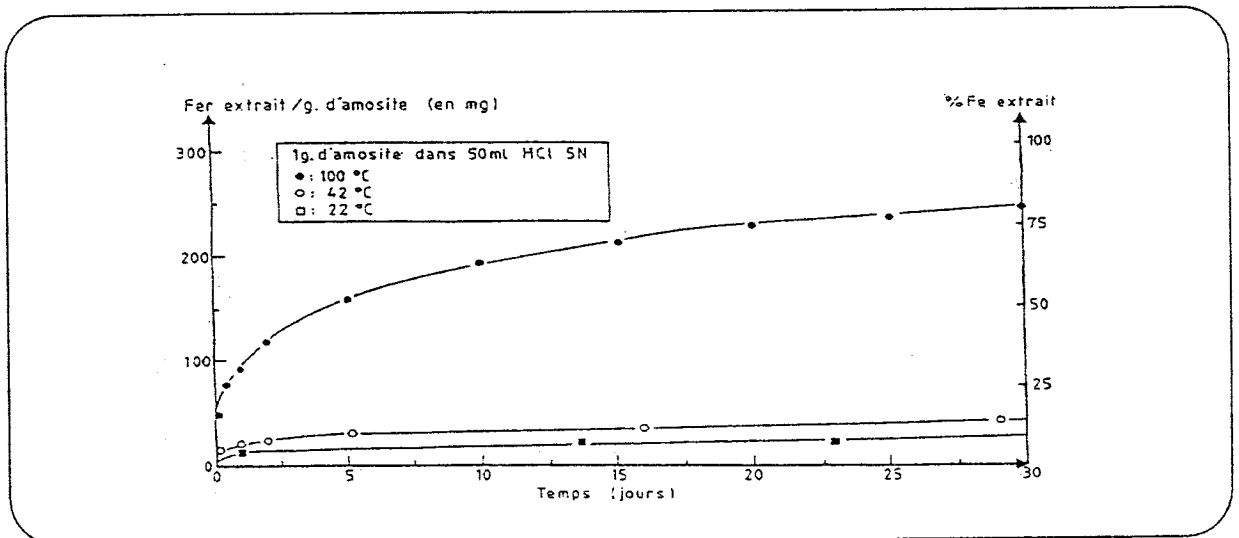
(a) Influence de la concentration en acide



(b) Fraction de fer dissoute en fonction de $t/t_{0,5}$



(c) Effet de la température



Des tentatives d'attaque ont été entreprises avec les acides sulfurique et nitrique mais les cinétiques sont plus lentes. Cela est certainement dû à la taille plus grande des anions sulfate et nitrate comparativement à celle des ions chlorures (les ions Cl^- pouvant pénétrer plus facilement la charpente silicatée).

A titre indicatif, le tableau suivant donne quelques valeurs obtenues pour les trois acides de concentration 5 N, attaquant l'amosite pendant 120 h à 100°C .

Acide	% de fer extrait
HCl	51,86
H_2SO_4	21,27
HNO_3	15

VII - 2 - 3 : ÉTUDE DES PRODUITS DE L'ATTAQUE ACIDE

Dans une première étape, nous avons attaqué les amiantes telles quelles, sans broyage préalable et avons étudié les produits obtenus après attaque. Le tableau N° 36 suivant résume quelques unes des caractéristiques de ces produits.

Tableau N° 36 : Attaque acide de fibres d'amosite et d'amiante bleue

	surface spécifique S_g (m^2/g)	crystallinité	% fer extrait
Amosite non traitée	0,7	forte	-
Amosite traitée avec HCl 6 N 32 j. à 100°C	3	très faible	97,2 %
Amiante bleue non traitée	1,1	forte	-
Amiante bleue traitée avec HCl 6 N, 29 j. à 100°C	14	faible	62,3 %

Les surfaces spécifiques étant trop faibles, nous avons pensé à les augmenter en broyant dans l'eau les fibres naturelles. Le résultat obtenu pour l'amosite est reporté ci-dessous :

	S_s (m ² /g)
Amosite non broyée	0,7
Amosite broyée 3h	39,0
Amosite broyée 72h	60,3

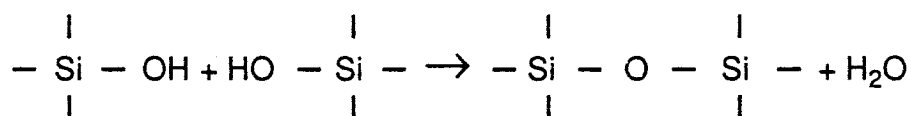
L'amiante broyée est, comme on pouvait s'y attendre, plus facilement attaquée par les acides.

Les courbes de la figure 48 (a) montrent la chute de la cristallinité de l'amosite, d'abord par l'effet du broyage puis par l'attaque acide. Cependant, nous pouvons remarquer que même après 32 jours à 100°C, le produit n'est pas complètement amorphe.

La comparaison des courbes de la figure 48 (b) montre l'effet du broyage de l'amosite dans l'eau sur la cristallinité du produit attaqué par l'acide.

Contrairement aux prévisions, l'attaque acide n'augmente pas la surface spécifique de l'amosite malgré l'enlèvement des cations ferreux (fig. 48 c).

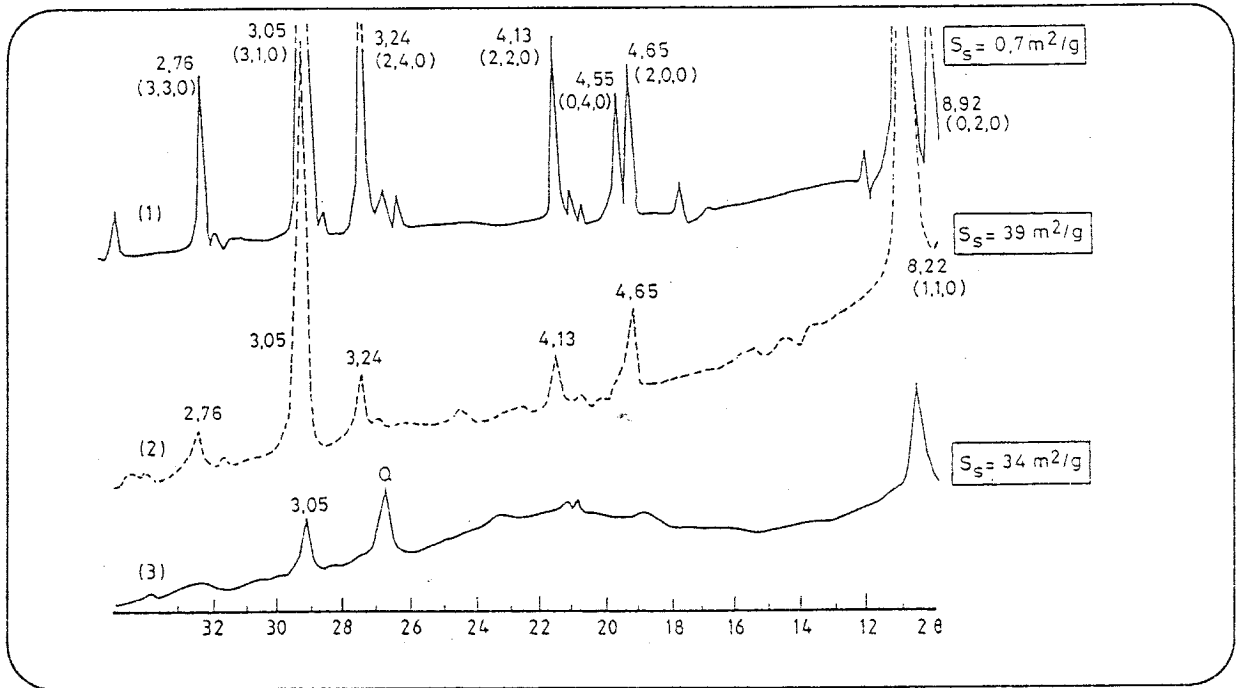
Ce phénomène peut éventuellement s'expliquer par la création de groupements silanols en surface de la fibre qui se condensent, obstruant ainsi les canaux initialement formés par la dissolution des cations :



Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une attaque acide en présence d'isopropanol dont le caractère protecteur a été mis en évidence par Iler (1955). La comparaison entre les courbes 48 b (3) et 49 (2) prouve que l'isopropanol inhibe la condensation des groupements silanols par la création de liaisons hydrogène fortes. La surface spécifique de l'amosite traitée acide diminue beaucoup plus lorsque l'attaque n'est pas ménagée par l'isopropanol. De plus, la cristallinité du produit attaqué en présence de ce dernier est plus élevée.

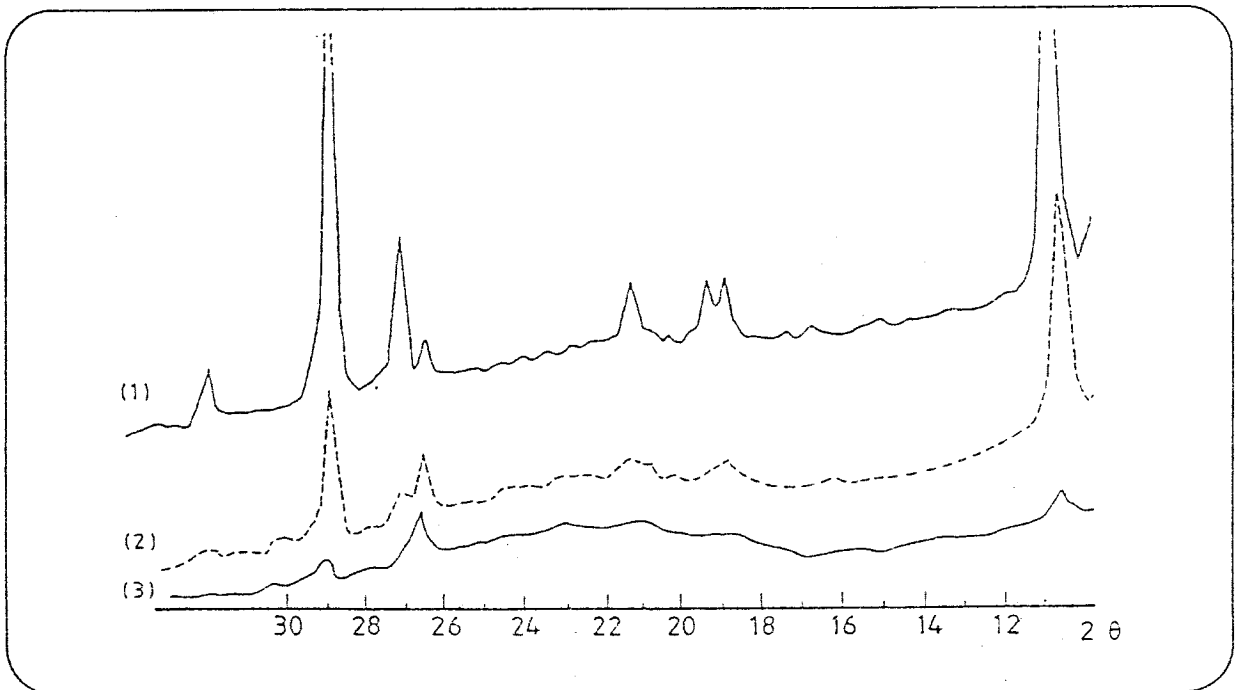
Fig. 48 : Influence du broyage des fibres d'amosite

- (a) { 1) amosite non broyée.
 2) amosite broyée 3h.
 3) amosite broyée 3h et traitée avec HCl 6N, 32 jours à 100°C.



Amosite traitée avec HCl 6N 7 jours à 100°C

- (b) { 1) amosite non broyée.
 2) amosite broyée 3h.
 3) amosite broyée 72h.



Amosite broyée 3h.

- (c) { 1) non traitée.
 2) traitée 17 jours dans HCl 6N à 100°C
 3) traitée 32 jours dans HCl 6N à 100°C

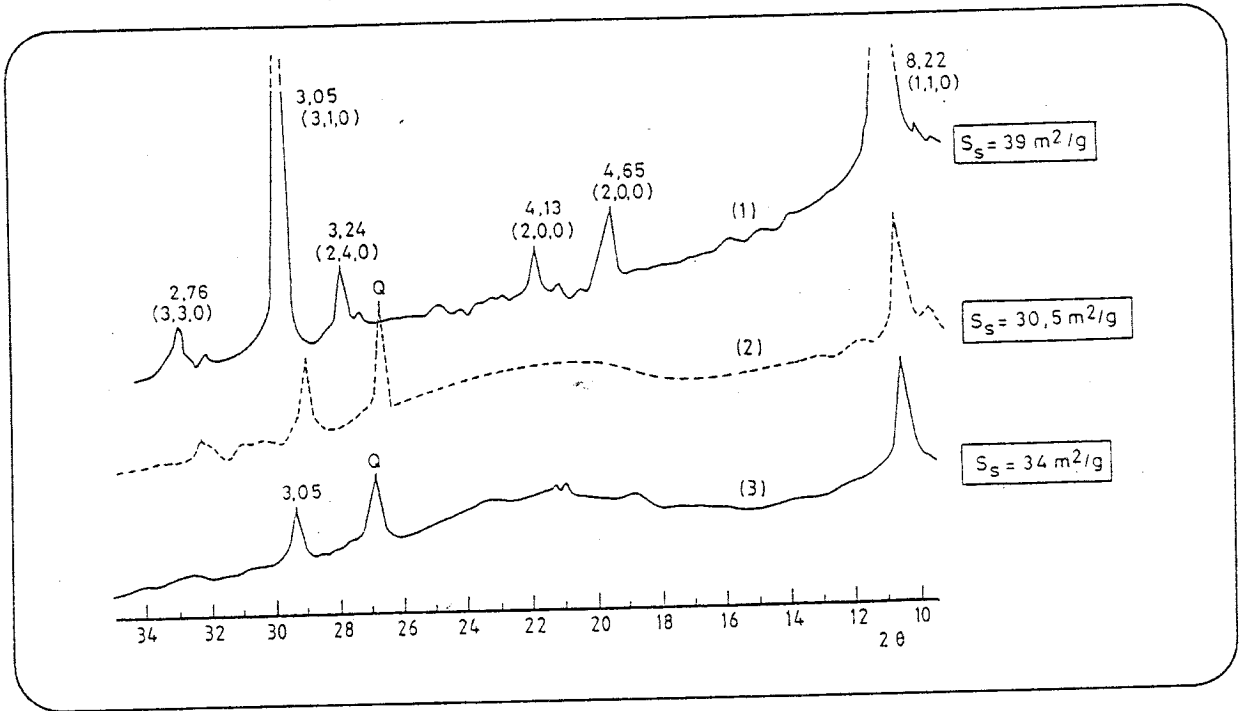
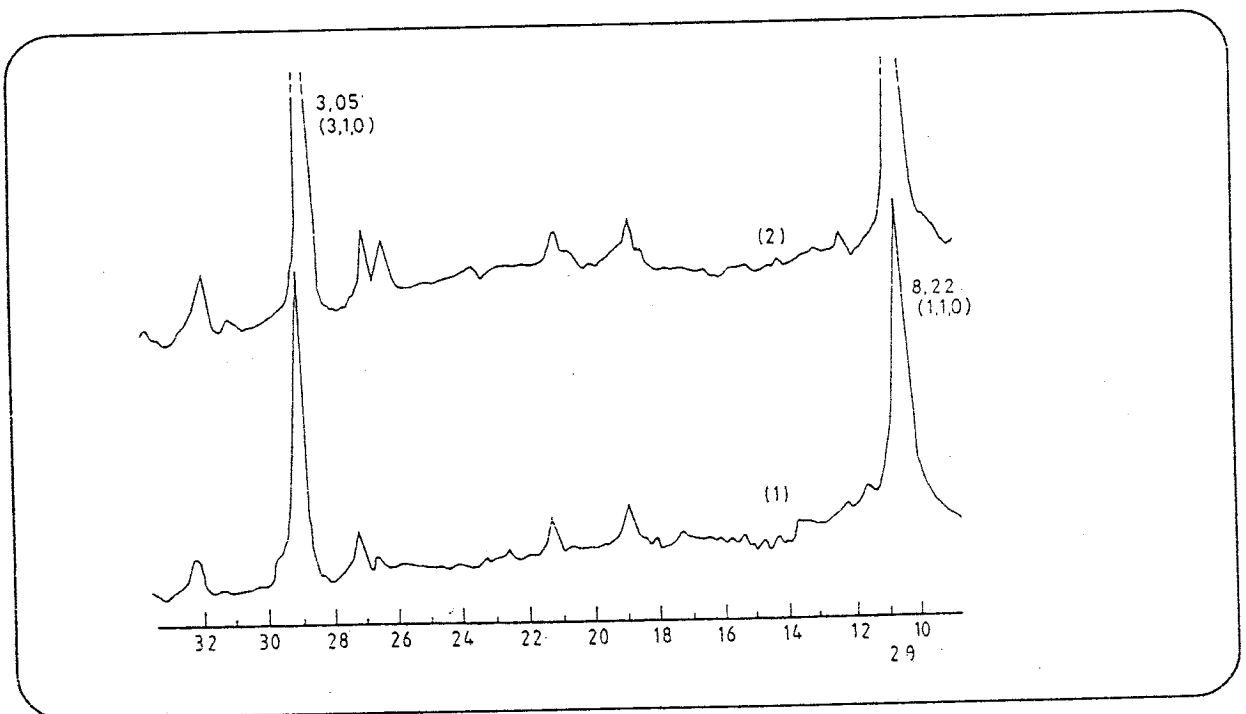


Fig. 49 : Attaque acide en présence d'isopropanol

- 1) amosite broyée 72h
 2) Produit (1) traité 7 jours à 100° C dans une solution à 50-50 % en volume de HCl 12N et d'isopropanol.

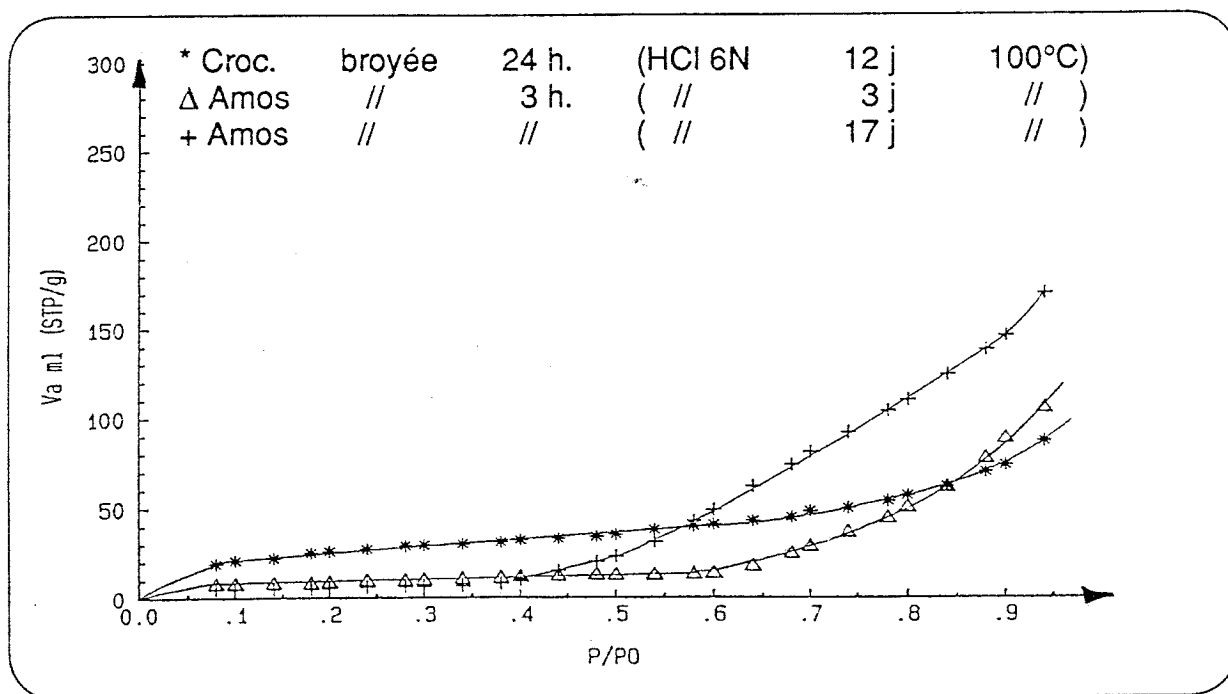


La figure 50 (a) donne quelques isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K et la figure 50 (b) les courbes V_a/t correspondantes. Nous pouvons voir que les produits présentent de la mésoporosité.

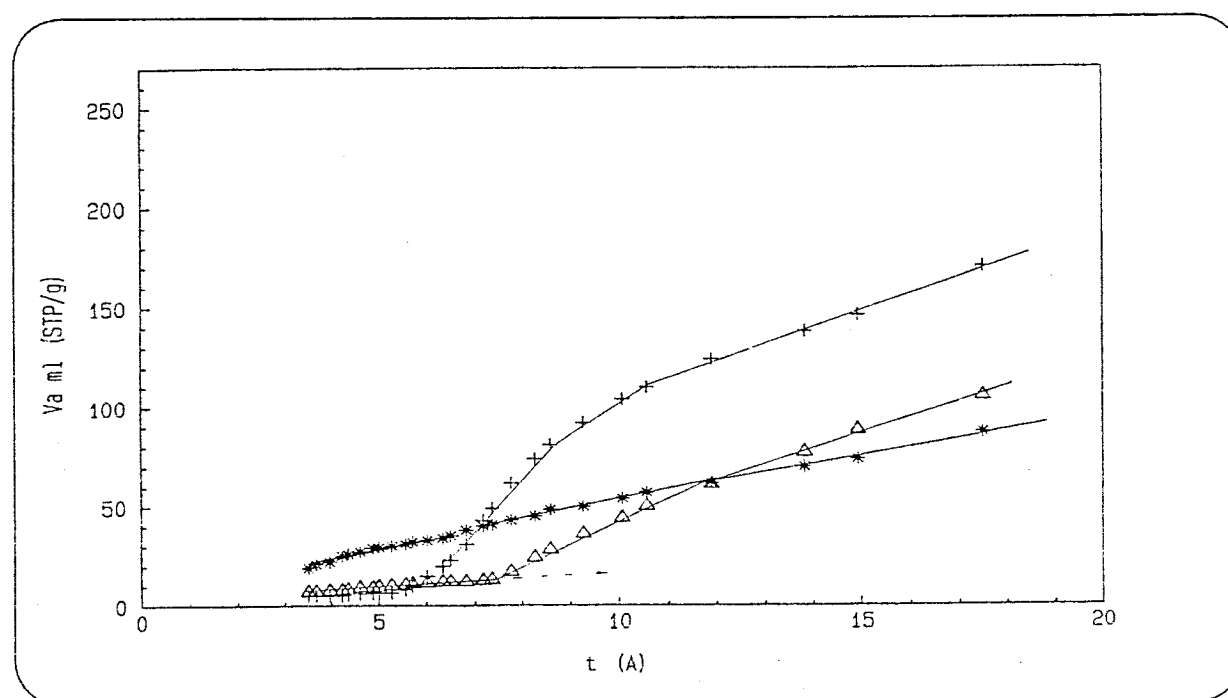
Nous avons limité les expériences avec la crocidolite qui est l'amiante la plus dangereuse à respirer.

Fig. 50 :

(a) Isothermes d'adsorption de l'azote



(b) courbes V_a/t correspondantes



VII - 3 : LA TRÉMOLITE

L'échantillon de trémolite que nous avons étudié provient de l'Utah (Big cottonwood canyon salt lake Co.). Il contient : 25,5 % Si ; 9,4 % Ca et 14,8 % Mg (pourcentages pondéraux). La surface spécifique du produit naturel est inférieure à 1 m²/g. Le produit adsorbe environ 2 % d'eau.

Comme pour les pyroxènes, une attaque acide "douce" de la trémolite, conduit à des produits très finement poreux et n'adsorbant pas beaucoup d'eau. Par contre, une attaque beaucoup plus poussée donne des produits mésoporeux. Le tableau N° 37 rassemble quelques-uns des essais réalisés, toujours avec de l'acide chlorhydrique à 95°C, sans agitation, et avec un rapport L/S = 10 ml/g.

Tableau N° 37 : Attaque acide de l'échantillon de trémolite

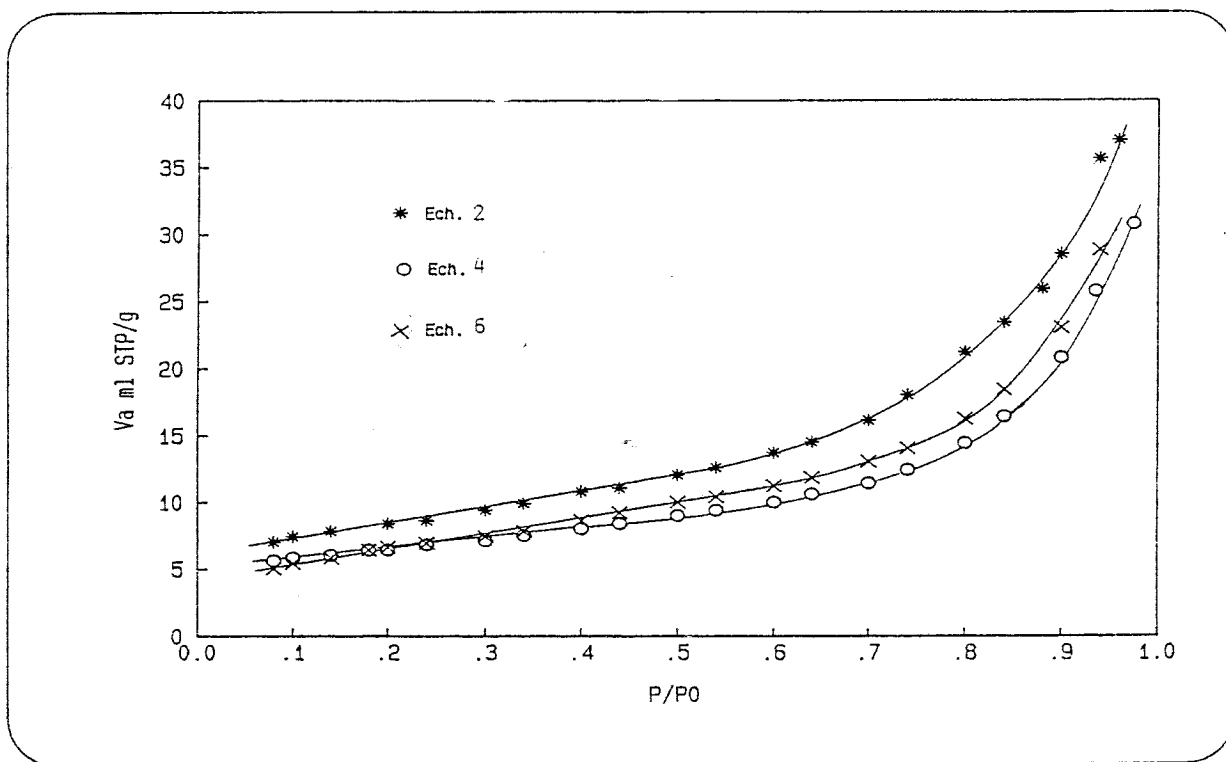
essai N°	[HCl]	temps (h)	S _s (m ² /g)	% H ₂ O
1	1 N	24	32	3,2
2	3 N	24	30	13,8
3	3 N	3 x 24	28	19,1
4	3 N	6 x 24	22	15,0
5	6 N	3 x 24	24	16,2
6	6 N	6 x 24	24	15,1

Notre intérêt étant essentiellement porté sur la préparation de produits à larges pores, nous avons poussé nos investigations sur les produits de l'attaque intensive.

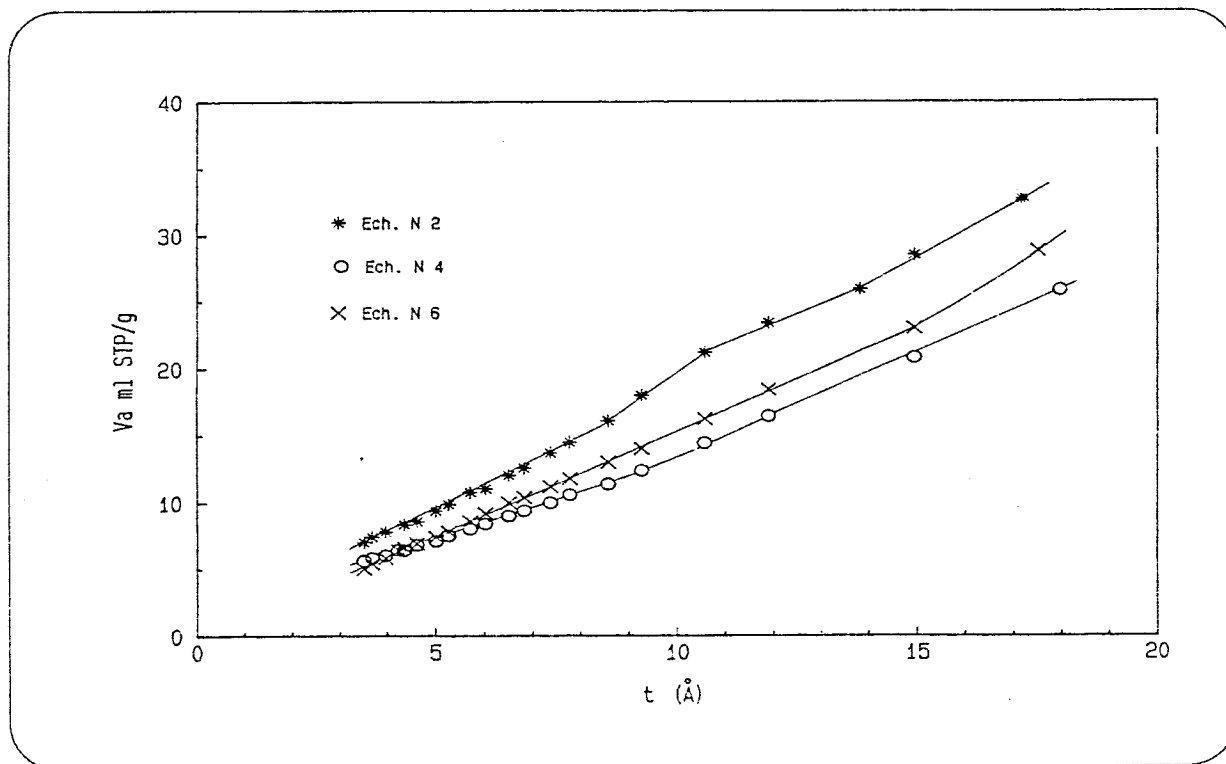
La figure N° 51 (a) donne les isothermes d'adsorption de l'azote des essais N° 2, 4 et 6 du tableau 37. Les courbes va/t correspondantes sont reportées sur la figure N° 51 (b).

Fig. 51 : attaque acide de la "trémolite"

(a) Isothermes d'adsorption



(b) courbes V_a/t correspondantes



Malgré une forte attaque, l'échantillon 6 garde encore 1,5 % de calcium et 2,2 % de magnésium dans sa structure. Le produit n'est pas amorphe et reste fibreux.

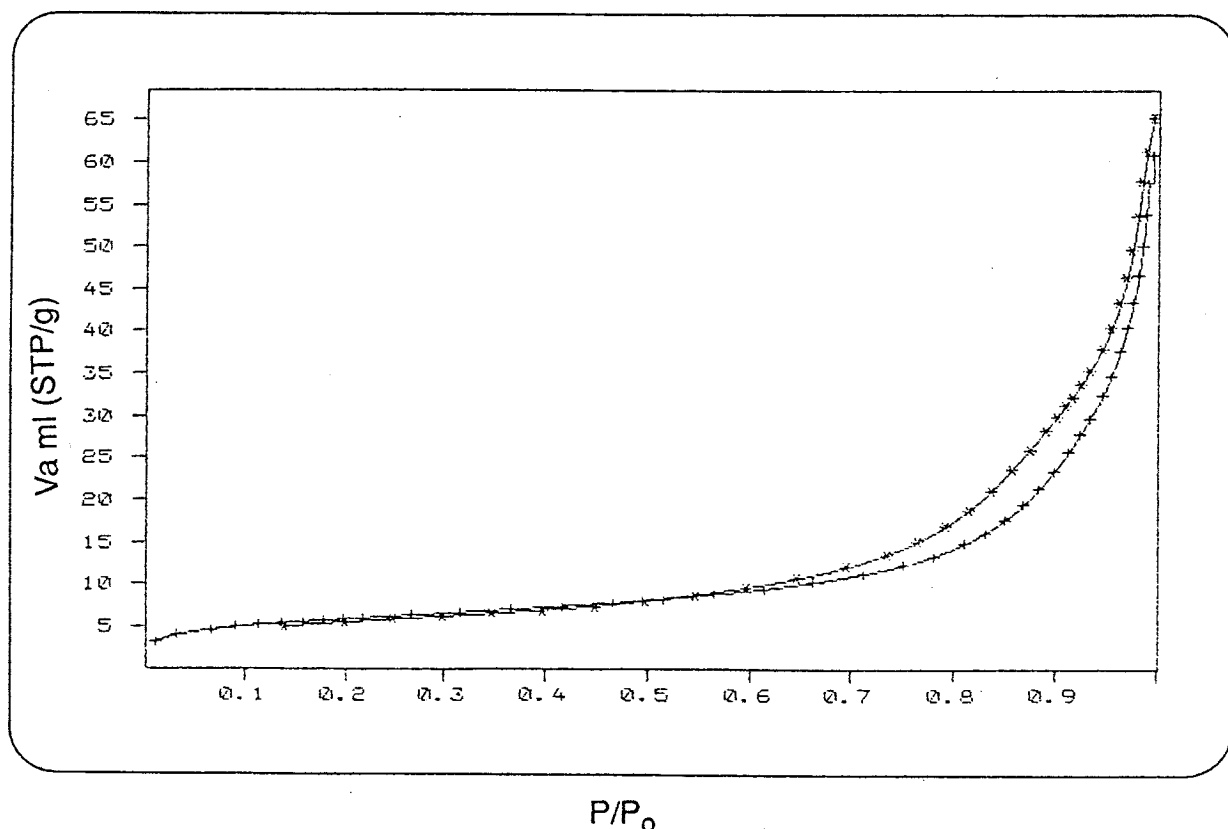
La courbe d'adsorption-désorption de l'azote sur cet échantillon est présentée sur la figure 52 (a). L'existence du phénomène d'hystérèse peut indiquer la présence de mésopores.

Sur les figures 52 (b) et 52 (c), nous donnons les courbes de distribution de la taille des pores, calculées par la méthode B.J.H. appliquée respectivement à la branche d'adsorption et à celle de désorption.

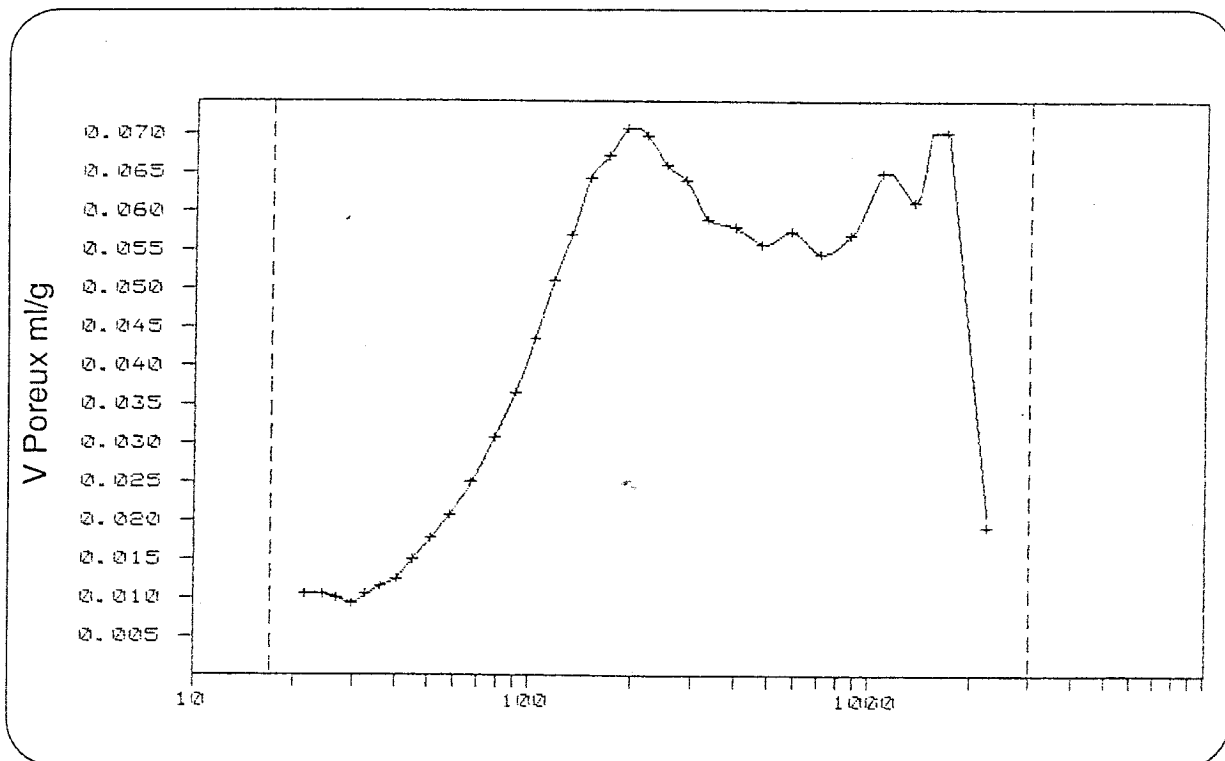
Les résultats chiffrés sont rassemblés dans le tableau N° 38. L'échantillon N° 6 (tableau 37) présente très peu de micropores.

Fig. 52 : Adsorption d'azote sur l'échantillon N° 6 (tableau 37)

(a) Isothermes : $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ adsorption} \\ * \text{ désorption} \end{array} \right.$

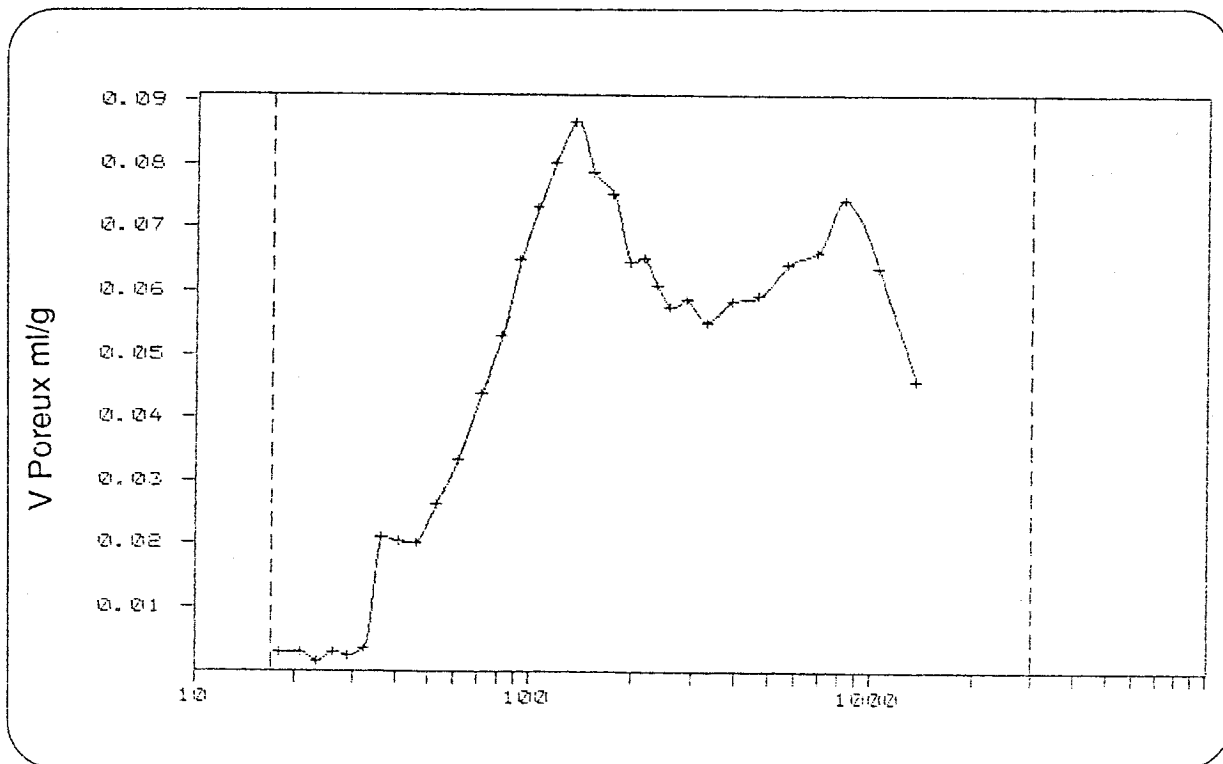


(b) Distribution de la taille des pores (dV/dLog D) (adsorption)



Diamètre des pores D (Å)

(c) Distribution de la taille des pores (dV/dLog D) (désorption)



Diamètre des pores D (Å)

Tableau N° 38 : Texture de l'échantillon N° 6 (tableau 37)

(a) Surface spécifique (m²/g)

BET (1 point) à P/P ₀ = 0,2	B.E.T. (multi)	micropores	pores >17Å B.J.H. (ads.)	pores >17Å B.J.H. (dés.)
20	21	2	20	23

(b) Volume poreux (ml/g)

micropores	pores > 17 Å (ads.)	pores > 17 Å (dés.)
0,0009	0,095	0,095

(c) Taille des pores (diamètre moyen en Å)

B.E.T.	B.J.H. (ads.)	B.J.H. (dés.)
148	189	163

Le lessivage acide d'amphiboles conduit à la formation de produits mésoporeux. L'attaque acide de la trémolite conduit à la formation de pores de dimensions encore plus élevées que celles rencontrées dans les pyroxènes. Dans l'essai 6 du tableau 37, les diamètres des pores ont une moyenne avoisinant 200 Å et le volume mésoporeux est appréciable pour les applications en adsorption et en catalyse de charges lourdes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre très général de la valorisation des ressources naturelles.

Pour répondre à notre premier objectif qui était, rappelons-le, la synthèse de zéolithes à partir d'argiles, nous avons mis au point un procédé d'activation du matériau argileux, permettant une facile conversion du réseau bidimensionnel en une structure tridimensionnelle. Ce procédé consiste en une calcination judicieuse du produit naturel en présence de carbonate de sodium. Ce traitement, s'il n'est pas indispensable pour les argiles de type "kaolin" s'avère nécessaire dans le cas des smectites si l'on veut obtenir, à partir de ces minéraux, des zéolithes :

- **bien cristallisées,**

- **non souillées par d'autres phases zéolithiques** plus compactes et de moindre intérêt, telles que l'hydroxysodalite, la zéolithe P ou l'analcime.

- **non contaminées par le quartz** qui constituait déjà une impureté du produit naturel initial et dont il est si difficile de se débarrasser. Ce résultat est doublement positif dans la mesure où on transforme une impureté en réactif.

Les zéolithes préparées à partir de produits naturels présentent cependant certains inconvénients dans les cas où elles sont destinées à des applications comme la détergence par exemple.

Les cristaux synthétisés sont en effet plus gros et contiennent plus d'éléments perturbateurs (comme le fer), que n'en admet cette application.

Pour la préparation de zéolithes spécialement prévues pour la détergence, nous avons recherché un procédé d'élimination du fer bien approprié à notre méthode de synthèse et facile à réaliser. Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants avec la zéolithe de type A, grâce à l'utilisation d'un complexant judicieusement choisi : le gluconate de sodium.

En jouant sur les conditions expérimentales, nous avons également réduit les dimensions des cristaux jusqu'à l'obtention d'une répartition de taille des particules qui réponde aux exigences de l'application précitée.

La morphologie des cristaux de zéolithes est en effet un facteur important.

Suivant l'application envisagée, on recherche des cristaux plus ou moins gros et uniformes.

Pour certaines applications, notamment dans le domaine de la catalyse, il arrive que l'on recherche des cristaux de grande taille. Dans ce cas précis, la synthèse des zéolithes à partir d'argile activée au carbonate de sodium est bénéfique. Nous avons pu le constater lors de nos essais de synthèse de la zéolithe ZSM5 dont les cristaux présentent une taille d'environ 25 fois plus grande que celle des cristaux obtenus à partir des produits purs commerciaux.

Le succès des zéolithes dans de nombreux domaines d'application est incontestable tant que les dimensions des molécules mises en jeu restent approximativement inférieures à 8 Å. Au delà de cette limite, leur utilisation devient problématique.

Pour répondre à ce second objectif, concernant la préparation de solides susceptibles de convertir ou de piéger des molécules plus larges, nous avons procédé à l'attaque acide d'inosilicates.

Cette attaque a conduit à la formation de produits mésoporeux dont la texture dépend du matériau initial et des conditions expérimentales.

Avec la wollastonite, les produits obtenus présentent des surfaces spécifiques élevées (entre 250 et 500 m²/g suivant la porosité).

Le volume poreux, estimé par adsorption d'azote, atteint 0,42 ml/g. Les pores sont plus gros que ceux des zéolithes et présentent des répartitions étroites, autorisant un effet de tamis moléculaires dans des domaines de dimensions élevées comme par exemple : 40 ou 60 Å, pour ne citer que les exemples dont nous avons approfondi l'étude.

L'attaque acide des silicates de types pyroxène et amphibole, nous a permis de synthétiser des produits contenant des pores encore plus gros, compris entre 150 et 200 Å. Les volumes mésoporeux sont plus faibles que dans le cas de la wollastonite mais restent appréciables.

Tous ces produits thermiquement stables devraient trouver des applications intéressantes dans le domaine de l'adsorption et de la catalyse des charges lourdes ainsi qu'en chimie fine ou mieux, en biochimie.

Une utilisation immédiate et prometteuse des produits des attaques acides d'inosilicates semble être leur emploi comme supports de catalyseurs.

Leur utilisation en tant que catalyseurs "acides" est aussi envisageable. Il faut pour cela créer des sites "acides" de Lewis ou de Brönsted par incorporation d'aluminium. L'étude du comportement catalytique de ces produits (rendement des réactions, taux de cokéfaction) constitueraient un nouveau champ d'investigation fort intéressant.

ANNEXE

L'ADSORPTION PHYSIQUE DANS LES SYSTEMES GAZ - SOLIDES

Les mesures d'adsorption d'un gaz à la température proche de sa liquéfaction sont largement utilisées pour la détermination des surfaces spécifiques et de la distribution de la taille des pores des substances solides (adsorbants et catalyseurs entre autres). Cependant, la complexité de la plupart des surfaces solides rend la tâche délicate, voire difficile et les avis sont souvent partagés en ce qui concerne l'interprétation des résultats de l'adsorption.

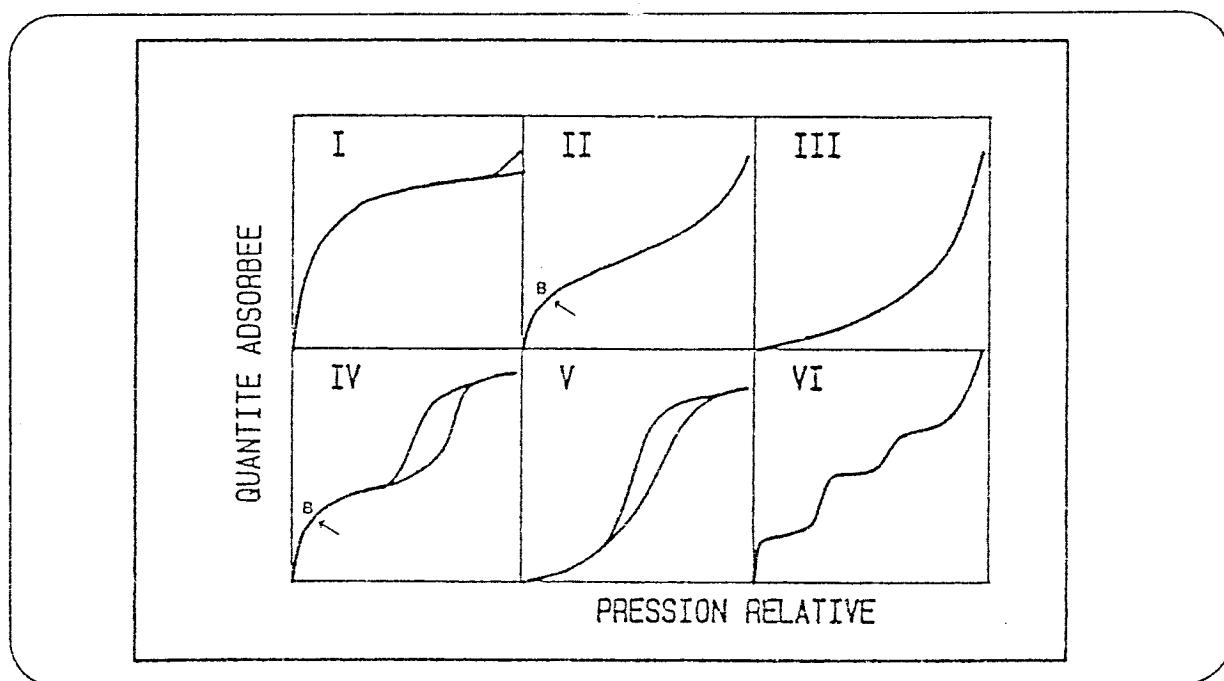
I - LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Pour un type d'adsorbant donné, le volume d'adsorbat gazeux fixé par gramme d'adsorbant dépend de la pression et de la température. La fonction $V = f(P)_T$ à température constante est appelée "isotherme d'adsorption". On utilise plus fréquemment la variable P/P_0 où P_0 représente la pression de vapeur saturante de l'adsorbat qui ne dépend que de la température. Cela facilite les comparaisons entre différents systèmes.

Expérimentalement, on obtient les isothermes $V = f(P/P_0)$ dont l'allure générale dépend du système étudié.

Les isothermes ont été réparties en 6 classes (Gregg et Sing, 1982) selon leur allure. Elles sont représentées sur la figure 53.

Fig. 53 : Classification des isothermes d'adsorption



Trois phénomènes sont à considérer dans l'adsorption physique : l'**adsorption monomoléculaire**, l'**adsorption multimoléculaire** et la **condensation capillaire**. Il arrive souvent que ces phénomènes se chevauchent et rendent l'étude de l'adsorption difficile.

Les isothermes de type I ou "isothermes de Laugmuir" sont rencontrées dans les systèmes microporeux, dont les diamètres de pores sont inférieurs à 20 Å. L'adsorption est limitée à une monocouche et le solide est saturé.

L'allure des isothermes de type II révèle successivement une adsorption monomoléculaire puis multimoléculaire. Ces isothermes sont caractéristiques de sorbants non poreux ou macroporeux (diamètres de pores supérieurs à 500 Å). L'isotherme de type III, peu fréquente, découle du type II et apparaît quand les forces d'adsorption dans la première couche sont relativement faibles.

Lorsque l'adsorbant contient des pores compris entre 20 et 500 Å (mésopores), on observe une isotherme de type IV ou plus rarement celle de type V qui en découle lorsque la chaleur d'adsorption est très peu supérieure à celle de liquéfaction de l'adsorbat.

Les isothermes de type IV sont caractérisées par une stabilisation (palier horizontal) près de la pression de saturation. Elles reflètent l'existence de condensation capillaire (voir plus loin III - 1).

Le point B représenté sur les isothermes de type II et IV (fig. 53) marque la saturation de la monocouche et le début de l'adsorption en multicouches.

Les isothermes de type VI, en paliers successifs, sont associées à une adsorption sur des surfaces solides uniformes, chaque palier correspondant à la formation d'une couche complète monomoléculaire adsorbée.

En réalité cette classification est assez schématique et on trouve dans la littérature de nombreux cas intermédiaires.

II - ÉVALUATION DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE D'UN SOLIDE

Le gaz le plus couramment utilisé est l'azote, en raison de la facilité avec laquelle on peut se procurer de l'azote liquide. Certains auteurs pourtant lui préfèrent l'argon qui est inerte (insensible à la nature chimique de l'adsorbat) et sphérique. Pour la détermination des faibles surfaces spécifiques, on utilise le krypton, dont la pression de vapeur saturante est beaucoup plus faible (4 mm Hg à 77 K).

La mesure de la surface spécifique revient à déterminer le nombre N_m de molécules nécessaires à la constitution d'une couche monomoléculaire continue sur l'unité de masse de l'adsorbant. Connaissant la surface σ occupée par une molécule de l'adsorbat, on peut calculer la surface spécifique : $S_s \text{ (m}^2\text{/g)} = \sigma N_m$.

Les méthodes de détermination des surfaces spécifiques sont le plus souvent fondées sur la théorie B.E.T. proposée par Brunauer, Emmet et Teller (1938).

La théorie B.E.T. est une extension de celle de Langmuir (1918) dans laquelle il est stipulé que l'adsorption ne peut se faire que sous forme de monocouche, de façon localisée et que la chaleur d'adsorption est indépendante de la nature de la surface.

L'équation B.E.T. dérive de celle de Langmuir. Elle est basée sur les hypothèses d'une adsorption en multicouches, d'une égalité des vitesses de condensation et d'évaporation pour chaque couche, d'une égalité entre la chaleur d'adsorption dans toutes les couches (sauf la première) et la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette équation s'écrit généralement sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{où}$$

P_0 = pression de vapeur saturante.

V_m = volume de gaz correspondant au recouvrement total de la surface par une couche monomoléculaire.

P = pression à l'équilibre.

V = volume adsorbé à la pression partielle P/P_0 .

C = constante qui dépend des interactions adsorbat - adsorbant. Elle est d'autant plus grande que les interactions sont fortes.

La représentation graphique de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 dans le domaine des pressions relatives compris entre 0,05 et 0,35, est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer :

- le volume V_m à partir duquel on calcule la surface spécifique du solide :

$$S_s = 0,2687 V_m \sigma \quad \text{où } \sigma = 16,27 \text{Å}^2 \text{ pour l'azote}$$

- ainsi que la constante C qui représente la quantité :

$$C = \exp (\Delta H_1 - \Delta H_L / RT) \quad \text{où}$$

ΔH_1 = chaleur d'adsorption moyenne de la première couche.

ΔH_L = chaleur d'adsorption moyenne de la deuxième couche et les suivantes (elle est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat).

La différence entre ΔH_1 et ΔH_L mesure l'excès de chaleur d'adsorption de la première couche sur celle des couches suivantes. Les isothermes de type II sont obtenues quand $C > 2$ c'est à dire $\Delta H_1 \gg \Delta H_L$ alors que pour $C < 1$, on rencontre les isothermes de type III pour lesquelles l'adsorption de la première couche est moins exothermique que la liquéfaction.

Le but de l'équation B.E.T. est d'interpréter les isothermes de type II. Aux faibles pressions partielles, on retrouve l'équation de Langmuir.

Pour une détermination plus simplifiée de la surface spécifique d'un solide, on utilise la méthode dite "B.E.T. à 1 point". Elle est basée sur une approximation où l'on considère que la droite décrite par l'équation B.E.T. passe par l'origine c'est à dire que la constante C est considérée infinie ou encore que l'adsorption se fait par remplissage exclusif de la monocouche aux basses pressions. On mesure alors le volume de gaz adsorbé à une seule pression relative.

III - DÉTERMINATION DE LA POROSITÉ D'UN SORBANT

III - 1 : CAS DES SOLIDES MÉSOPOREUX

La théorie de l'adsorption multimoléculaire ne tient pas compte du phénomène de condensation capillaire. En effet, l'écriture de l'équation B.E.T. suppose le nombre de couches adsorbées infini (cas de sorbants non poreux ou macroporeux).

Dans le cas d'un adsorbant contenant des pores de diamètre inférieur à 100 Å environ, la couche multimoléculaire se forme également mais elle est limitée par la taille des pores.

En effet, sachant que la pression de vapeur au dessus d'une surface liquide convexe est supérieure à celle correspondant à la surface plane, un liquide qui s'adsorbe en multicouches sur les parois d'un capillaire aura une interface liquide vapeur concave et donc une pression de vapeur inférieure à l'intérieur du capillaire.

Tous les pores ou capillaires dans lesquels le ménisque liquide possède un rayon de courbure inférieur ou égal à une valeur critique " r ", se trouveront complètement remplis, prématurément, sous la pression relative P/P_0 bien inférieure à l'unité et donnée par l'équation de Kelvin :

$$\ln P/P_0 = \frac{-2 \gamma V_m \cos \theta}{r RT}$$

où

r = rayon du capillaire (ou rayon de Kelvin).

θ = angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire.

γ = tension superficielle de l'adsorbat liquide.

V_m = volume molaire de l'adsorbat liquide.

T = température absolue à laquelle se trouve l'adsorbat.

R = constante des gaz parfaits.

Si les pores sont considérés comme cylindriques et sans intersection entre eux, on montre que le rayon moyen r est égal à $2 V_p/S_s$ où V_p et S_s sont respectivement le volume poreux total et la surface des pores, avec r (Å), S_s (m²/g), V_p (ml/g).

Il ressort de cette équation que la pression P à laquelle un gaz se condense en liquide dans un pore de rayon donné sera d'autant plus faible que ce rayon est lui-même petit.

Cependant, si le solide présente des pores de l'ordre de grandeur des dimensions du gaz adsorbé, la condensation capillaire ne peut avoir lieu. L'adsorption se borne à une monocouche (isotherme de type I).

Si au contraire, le solide présente des macropores, il s'y établira soit des monocouches (isothermes de type I), soit des couches multiples (isothermes de type II et III) mais sans condensation capillaire ; cette dernière ne pouvant avoir lieu qu'à des pressions relatives proches de l'unité.

Pour avoir plus de renseignements concernant la texture d'un solide, il est souvent nécessaire d'effectuer également la désorption de l'adsorbat, en faisant varier la pression dans le sens inverse. On constate alors que dans certains cas, la courbe de désorption ne coïncide plus avec celle d'adsorption. On a un phénomène d'hystérèse (isothermes de type IV et V, figure 53).

L'hystérèse observée traduit le fait que la condensation capillaire n'est pas un phénomène tout à fait réversible ; la désorption s'effectuant avec un certain retard par rapport à l'adsorption.

L'application de la loi de Kelvin à la branche de désorption (qui est souvent considérée comme représentative de l'équilibre de condensation capillaire) permet de faire une étude quantitative de la répartition de la taille des pores.

La méthode la plus utilisée est celle de Barrett, Joyner et Halenda (1951) encore appelée méthode B.J.H.. Le calcul est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme. Elle considère que le gaz provient de deux origines :

- la désorption de l'azote condensé par capillarité ou "condensat" (à chaque pression relative cette désorption ne concerne qu'une seule catégorie de pores de rayon d'autant plus petit que la pression est plus basse).

- la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire constituée par "l'adsorbat". Cette dernière concerne tous les pores précédemment vidés de leur condensat (de rayon supérieur ou égal au rayon de Kelvin).

L'équation B.J.H. a été simplifiée par Pierce (1953).

La méthode a toutefois été sujette à critique à cause de la méconnaissance de la forme des pores. Ces derniers ne sont certainement pas toujours cylindriques et les calculs doivent être utilisés avec prudence.

Une autre approche de l'étude de la porosité est la méthode "t" de Lippens de Boer (1964, 1965) appliquée à la branche d'adsorption de l'isotherme. Elle consiste en la représentation du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur moyenne "t" de la multicouche obtenue pour la même pression relative sur un solide standard non poreux. La déviation par rapport à la courbe standard est alors interprétée par l'existence de porosité.

En effet, dans le cas d'absence de pores, la courbe V_a/t est une droite passant par l'origine des coordonnées et dont la pente permet la mesure de la surface spécifique : $S_t = 15,47 V_a/t$.

Une déviation par rapport à cette droite aux pressions élevées peut se présenter de deux façons différentes :

- **Une déviation vers le haut** que l'on attribue à une condensation capillaire dans certains pores de formes et dimensions données (le solide prend alors plus d'adsorbat qu'il n'en correspond à la multicouche). La pente de la courbe V_a/t augmente.

- **Une déviation vers le bas** qui peut être interprétée par l'existence de pores en fentes, dans lesquels il n'y a pas de condensation capillaire mais qui, à un moment donné, sont remplis par les couches adsorbées sur les deux parois. La surface de ces pores n'est alors plus accessible au-delà d'une certaine pression et la pente de la courbe V_a/t diminue.

Une déviation par rapport à la droite V_a/t aux pressions plus faibles, est le signe de la présence de micropores. Le prolongement de la représentation V_a/t coupe alors l'axe des ordonnées au dessus de l'origine.

Lorsque la dimension des pores est de l'ordre de grandeur de celle des molécules adsorbées, les concepts d'adsorption multimoléculaire et de condensation capillaire sont en défaut. Une meilleure description de la texture du solide est obtenue par la détermination du volume microporeux.

III - 2 : CAS DES SOLIDES MICROPOREUX

Les travaux effectués par Dubinin (1960) basés sur la théorie du potentiel d'adsorption développée par Polanyi (1932) ont conduit à une équation que l'on peut écrire, pour l'azote comme adsorbat :

$$\log v_a = \log v_o - D [\log (P/P_o)]^2$$

dans laquelle : v_o représente le volume des micropores.

Le tracé de $\log v_a$ en fonction de $[\log (P/P_o)]^2$ donne une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer le volume des micropores.

Kanager (1959) attribue plus tard la valeur v_o au volume de la monocouche, rendant possible le calcul de la surface spécifique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aiello R. & Franco E. (1968)

Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Naples, 35, 1.

Aiello R., Colella C., Casey D.G. & Sand L.B.(1980)

"Proceedings of the 5th International Conference on zeolites" Heyden, London, 49.

Amphlett C.B.(1964)

"Inorganic Ion exchangers" Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New-York.

Argauer R.J. & Landolt G.R.(1972)

U.S. Patent, 3702886.

Barrer R.M. & White E.A.D.(1951)

J. Chem. Soc., 1167.

Barrer R.M. (1948)

J. Chem. Soc., 2158.

Barrer R.M. & Denny P.J.(1961)

J. Chem. Soc., 971.

Barrer R.M. & White E.A.D.(1952)

J. Chem. Soc., 1561.

Barrer R.M., Baynham J.W., Bultitude F.W. & Meier W.H.(1959)

J. Chem. Soc., 195.

Barrett E.P., Joyner L.G. & Halenda P.P. (1951)

"The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I : computations from nitrogen isotherms.

J. Am. Chem. Soc., 73, 373.

Bennet J.M., Dytrych N.J., Pluth J.J., Richardson J.W. & Smith J.V.(1986)

Zeolites, 6, 349.

Borthakur P.C., Dutta S.N., Bhattacharym C.G. & Iyengar M.S.(1979)

Indian J. Technol. 17, 162.

Bradley W.F. & Grim R.E.(1951)

High temperature thermal effects of clay and related materials.
Amer. Mineral. 36, 182.

Breck D.W. & Flanigen E.M.(1968)

Mol. Sieves, Paper Conf., Londres, Soc. Chem. Ind., 47.

Breck D.W.(1974)

"Zeolite Molecular Sieves" : structure, chemistry and use.
John Wiley & Sons, New-York, 415.

Broekhoff J.C.P. & Linsen B.G. (1970).

"Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts".
Linsen B.G., Ed., Academic Press, London and New York, 15.

Brunauer S., Emmet P.H. & Teller E. (1938)

J. Amer. Chem. Soc., 60, 309.

Burriesci N., Crisafulli M., Giordano N. & Antonucci P.L.(1986)

Zeolites, 6, 119.

Calvet.R. & Chaussidon J.(1969)

Diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite aux faibles hydratations. - Proc. Int. Clay Conf., Tokyo vol. 1 ; Heller L., Ed, Israël Univ. Press, Jerusalem, 635.

Chang C.D. & Lang W.H. (1977).

U.S.P. 4. 025. 575.

Chang C.D. & Silvestri A.J. (1977).

J. Cat., 47, 249.

Chen S.Z. , Huddersmann K., Keir D. & Rees V.C. (1988)

Synthesis of large uniform crystals of ZSM5.
Zeolites, 8, 106.

Cronstedt A. (1756)

Akad. Handl. Stockholm, 18, 120.
Mineral ; Stockholm, 102, 1758.

Damour A. (1858)

Ann. Chim. Phys., 3, 53, 454.

Daviditz J.C. & Hopewell N.J.(1976)

U.S. Pat. 3, 976, 598

Davis M. (1987)

Dans " Catalyse : Une nouvelle génération de zéolithes" par Barthomeuf D.
La Recherche, N° 196, 19, 252.

De Boer J.H. (1958)

In "The structure and properties of porous materials"
(D.H. Everett and S. Stone, eds), 68, Butterworth, London.

De Boer J.H. & Lippens B.C. (1964)

J. Catalysis, 3, 38.

Demel E.J., Perella A.V., Stover W.A. & Shanbaugh J.P.(1966)

Oil and Gas Jour., 178.

Dosuga, K. (1985)

Jpn.Kokai Tokkyo Koho Jp 60/223890 A2 (85/223890) 2pp.

Drag E.B., Miecznikowski A, Abo-Lemon F. & Rutkowski M.(1984)

"Proceedings of the International symposium on zeolites" :
"Synthesis, Structure, Technology and Application"
- Ljubljana, Yougoslavie, 147.

Dubinina M.M. (1960)

"The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents
with energetically non-uniform surfaces"
Chem. Rev., 60, 235.

Dubinina M.M. & Radushkevich L.V. (1947).

Proc. Acad. Sci. USSR 55, 331.

Early J.M., Milne I.H. & Mc Veagh W.J.(1953)

Thermal. deshydration and X ray Studies on montmorillonite.
Amer. Mineral. 38, 770.

Eichhorn H.(1858)

Am. Phys. Chem., (Poggendorff), 105, 130.

Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L. & Wilson S.T.(1986)

"New developments in Zeolite Science and Technology"
Kodansha, Tokyo-Elsevier, Amsterdam, 103.

Friedel G. (1896)

Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 19, 112.

Fyfe C.A., Kennedy G.J., Kokotailo G.T. & De Shutter C.T.(1984)

Investigation of the dealumination of high silica zeolite A (ZK-4) by ^{29}Si
Magic-angle-spinning N.M.R. Spectroscopy. J. Chem. Soc. chem. commun, 1093.

Gregg S.J. & SING K.S.W. (1982)

Adsorption Surface Area and Porosity. New-York, Academic Press, 4.

Grim R.E.(1953)

Clay Mineralogy, Mc Graw Hill.

Grose R.W. & Flanigen E.M.(1977)

U.S. Patent, 4061724.

Huggins M.L. & Sun K.H. (1946)

Energy additivity in oxygen containing crystals and glasses.
J. Phys. Chem., 50, 319.

Howell P.A.(1968)

U.S. Pat. 3, 390, 958.

Iijima A.(1980)

Proc. of the 5 th Int. conf. on zeolites (Naples) Heyden, Londres,103.

Iler R.K. (1955).

"The Colloïd Chemistry of Silica and Silicates",
Cornell Un. Press, Ithaca, 58.

Jablonski G. A. Sand, L.B. & Gand J.A.(1986)

Zeolites, 6, 396.

Jameson M.P. & Huege F.R.(1977)

U.S. Pat. 4, 034, 058.

Kanager M.G. (1959)

"A new method for the determination of the specific adsorption surface
of adsorbents and other finely dispersed substances"
Zh. Fiz. Khim., 33, 2202.

Kern R. & Bolfa J. (1962)

Cours de minéralogie structurale des silicates, Nancy.

Kerr G.T. & Kokotailo G.(1961)

J. Amer. Chem. Soc. , 83 ,4675.

Klinowski J.(1984)

Progress in NMR Spectroscopy, 16, 237.

Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H. & Meier W.H. (1978)

Nature 272, 437.

Kuhl Gunter H. & Sherry Howard S. (1980)

Low silica type X zeolite as a potential component of laundry detergents.
- Proceedings of the fifth international conference on zeolites, Heyden,
London, 813

Langmuir I. (1918).

J. Amer. Chem. Soc., 40, 361.

Loewenstein W.(1954)

Am. Miner., 39, 92.

Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R. & Flanigen E.M. (1984).

J. Am. Chem. Soc., 106, 6092.

Lynch J., Raatz F. & Dufresne P. (1987)

Zeolites, 7, 333.

Mac Bain. J.W. (1932)

"The sorption of gases by solids" Routledge and Keagen Paul, London.

Marosi L., Stabenow J., & Schwarzmann M. (1980)

Eur. Patent, 0007098.

Meier, W.M. (1967)

First international conference on molecular sieves zeolites, London.

Mehra P. & Jackson M.L. (1960)

Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite - citrate system buffered with sodium bicarbonate - Clays and Clay Min. 17, 253.

Milton R.M. (1953)

U.S. Patent, 2882243.

U.S. Patent, 2882244.

Milton R.M. (1958)

Union Carbide Corporation, Brev. fr. N° 1 201 827.

Milton R.M. (1968)

"Molecular Sieves" Soc. Chem. Ind., London, 199.

Mukaiyama T., Nishio H. & Okumura O. (1986)

"New Developments in zeolite science and Technology" (Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1017).

Nakamoto H. & Takahashi H. (1982)

Zeolites, 2, 67.

Olson D.H., Haag W.O. & Lago R.H. (1980)

J. Catal., 61, 390.

Oya A., Kizu K. & Otani S. (1988).

Applied Clay Science, 3, 205.

Pierce C. (1953)

"Computation of pore sizes from physical adsorption data"
J. Phys. Chem., 57, 149.

Pinnavaia T.J. (1983)

Intercalated clay catalysts. Science, 220, 365.

Polanyi M. (1932)

"Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks".
Trans. Faraday Soc., 28, 316

Rollman L.D. (1979)

U.S. Patent, 4148713.

Sierra de Saldarriaga L., Saldarriaga C. & Davis M.E. (1987)

J. Am. Chem. Soc., 109, 2686.

Smith R.W. (1971)

Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes ; Am. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series. 106, 250.

Sterba M.J. (1965)

Proc. Am. Petrol. Inst., sect. III, 45, (3), 209.

Stamboliev C.H., Sopova N., Bergk K.h. & Porsch M. (1985)

Synthesis of zeolite A and P from natural and waste materials. In : Zeolites, B. Drzajis. Hocesvar 8s. pejovnila (editors) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 155.

Sudo T. & Hayashi H. (1956)

A randomly interstratified kaolin - montmorillonite in acid - clay deposit in Japan. Nature 178, 1115.

Surygala J., Rutkowski A. & Rutkowski M. (1976)

Chemia Stowana 20, 3, 479.

Taylor W.H. (1938)

Z. Kristall. 99, 283.

Taylor H.F.W. (1962)

Homogeneous and inhomogeneous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. Clay Min. Bull. 5, 45.

Weisz P.B., Haag W.O. & Rodewald P.G. (1979)

Sciences , 206, 57.

Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R. & Flanigen E.M. (1982)

J. Am. Chem. Soc., 104, 1146.

Wright A.C. & Ruppert J.P. (1968)

The Am. Mineral. 53, 1293.

Yoshikawa O., Suzuki K., Yamanaka T. & Koshiba Y. (1986)

Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 61/195400 A2 (86/195400) 5.

Yoshida A. & Inoue K. (1988)

Zeolites, 8, 94.

Zhdanov S.P. (1968)

Mol. Sieves, Paper conf., Londres, Soc. Chem. Ind., 62.